

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 018**

51 Int. Cl.:

**C10G 9/00** (2006.01)

**C10G 69/12** (2006.01)

**C10G 11/18** (2006.01)

**C10G 50/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2011 PCT/FI2011/051092**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2011 E 11805893 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2649161**

54 Título: **Un procedimiento para la producción de componentes de destilado medio a partir de componentes de gasolina por oligomerización de olefinas**

30 Prioridad:

**10.12.2010 FI 20106312**

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

**03.09.2018**

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)  
Keilaranta 21  
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**MAKKONEN, JAANA;  
TIITTA, MARJA y  
MARKKANEN, VARPU**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 680 018 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

Un procedimiento para la producción de componentes de destilado medio a partir de componentes de gasolina por oligomerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a refinado de petróleo y producción selectiva de componentes de combustible de destilado medio en los que composiciones de mezclas líquidas específicas adecuadas para su uso como componentes de gasolina se convierten en componentes de destilado medio adecuados para combustible de aviación y diésel.

10 **Antecedentes**

15 La economía del consumo de combustible tiende a dirigir las elecciones entre el uso de combustible diésel y gasolina. Además, el deseo de reducir las emisiones de dióxido de carbono en el uso final es una razón importante para aumentar la producción de diésel en lugar de la producción de gasolina. La demanda de destilados medios ha aumentado constantemente en Europa occidental. Ocasionalmente, la demanda de diésel ha superado la de la gasolina creando una necesidad temporal de poder cambiar la producción entre estos dos. Un fallo puede ser un suministro de diésel demasiado bajo y otra es una mayor producción de gasolina. Los diversos requisitos debidos a los cambios de demanda se han equilibrado con los flujos comerciales entre Europa, Rusia y EE.UU.

20 Se prevé que las futuras refinerías deberán invertir en procesos de conversión que ocasionalmente puedan aumentar el rendimiento proporcional de los destilados medios.

25 Como la longitud de la cadena de carbonos de los componentes del combustible de gasolina es de aproximadamente  $C_4$  a  $C_{10}$  y para componentes de combustible diésel de aproximadamente  $C_{10}$  a  $C_{21}$  es posible aumentar la longitud de la cadena de carbonos comenzando a partir de los componentes de la gasolina por dimerización u oligomerización. La mayoría de los estudios intensivos para procesos de oligomerización o dimerización normalmente han involucrado alquenos más ligeros, tales como olefinas  $C_4$ , debido a su disponibilidad y uso para componentes de gasolina.

30 Las reacciones de oligomerización se definen como aquellas que producen sustancias compuestas de moléculas que contienen algunas de una o más especies de átomos o grupos de átomos que están unidos repetitivamente uno con otro. Los catalizadores usados para oligomerizar olefinas son catalizadores ácidos, tales como zeolitas, y catalizadores de ácidos no zeolíticos, catalizadores de níquel y catalizadores de metales de transición. Se ha descubierto que los catalizadores ácidos heterogéneos, tales como ZMS-5 y similares, son particularmente adecuados para la producción de combustibles líquidos que varían desde gasolina a diésel. Las reacciones de oligomerización no son elementales y a menudo van acompañadas de diversas reacciones paralelas, tales como craqueo e isomerización. Por lo tanto, el resultado de un proceso de oligomerización no siempre es predecible.

40 De acuerdo con la literatura, se han analizado tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos para determinar una oligomerización de alquenos más alta. Tradicionalmente, se aplica ácido sulfúrico y actualmente, por ejemplo, se usa ácido fosfórico impregnado en sílice. Los mejores catalizadores para la oligomerización de alquenos superiores, tales como pentenos o hexenos, descritos en la literatura son zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos debido a su estabilidad química y robustez durante el uso. Su buen rendimiento se basa en la alta acidez de los catalizadores, que es esencial para el proceso de oligomerización. En estos catalizadores, las reacciones de oligomerización tienen lugar en las áreas superficiales externas grandes o en los mesoporos de las zeolitas. La oligomerización generalmente se realiza a temperaturas superiores a 200 °C y a presiones superiores a 50 bares (5.000 kPa). El problema principal durante el uso está asociado a la desactivación del catalizador debido a, por ejemplo, la formación de coque.

50 Se debe prestar especial atención al rendimiento y la pureza de los dímeros obtenidos y a la vida operacional de los catalizadores. La desactivación del catalizador es un problema típico generalmente causado por el bloqueo de poro con oligómeros pesados. La velocidad de desactivación puede controlarse mediante una cuidadosa elección de combinaciones adecuadas de catalizador, disolvente y temperatura. Especialmente, se ha descubierto que la elección del disolvente adecuado disminuye la velocidad de desactivación de los catalizadores. Se requiere una buena selectividad para producir dímeros y trímeros deseados para mejorar la eficiencia del proceso. A temperaturas de oligomerización más altas, la probabilidad de reacciones secundarias tiende a aumentar. Además, la alta temperatura de reacción provoca la formación de aromáticos. El contenido de compuestos aromáticos en los combustibles generalmente está sujeto a limitaciones regulatorias.

60 Solo unos pocos estudios analizan los productos de oligomerización producidos. En su mayoría, solo se han notificado dímeros, trímeros y tetrámeros, y no se ha prestado atención a otros productos, tales como aromáticos y alcanos. Sin embargo, estos son componentes importantes cuando se considera el procesamiento industrial. Se afirma que muchos procesos comerciales de oligomerización son adecuados para una amplia gama de materia prima, pero los ejemplos reales o resultados de análisis para alcanos superiores no están disponibles fácilmente.

65 Existen varias publicaciones sobre oligomerizaciones que usan catalizadores de zeolita cristalina de poro medio de tipo ZSM-5. Por ejemplo, el documento US4720600 desvela la oligomerización de materia prima que consiste esencialmente en mono-olefinas  $C_3$ - $C_6$ , con cantidades variables de parafinas no reactivas y componentes

aceptables similares. La materia prima se puso en contacto con catalizador de aluminosilicato de tipo ZSM cristalino ácido de poro medio que tiene una relación molar entre sílice y alúmina de al menos 12, un índice de restricción de aproximadamente 1-12 y actividad de craqueo ácido de aproximadamente 160-200 para la oligomerización en condiciones que maximizan los productos de gama de destilados (C<sub>10+</sub>). Los hidrocarburos del destilado de combustible de aviación óptimos después de la polimerización-oligomerización y fraccionamiento al intervalo C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> de hidrocarburos alifáticos lineales correspondientes a un punto de ebullición normal de aproximadamente 165-290 °C. El documento US 6660898 B1 desvela un proceso para dimerizar hidrocarburos olefínicos ligeros en una zona de reacción que contiene un catalizador ácido sólido.

10 El documento US 2010/0137668 A1 se refiere a un proceso para oligomerizar isoolefinas.

E. Krivan et al. describen la oligomerización de olefinas ligeras en un catalizador de resina de intercambio iónico (Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem, Vol. 38(1), pág. 53-57, 2010).

15 El documento WO 2011/135206 A1 se refiere a un método para la oligomerización de olefinas que usa al menos un catalizador orgánico que tiene una alta densidad de sitios ácidos.

El documento US 6613108 B1 desvela un método para la preparación de isooctano a partir de alimentación de hidrocarburos que contienen isobuteno por dimerización de al menos parte de isobuteno en dibuteno y, posteriormente, hidrogenándolo en isooctano, que es un excelente componente de gasolina. Se obtiene selectividad mejorada y buen rendimiento de isooctano cuando la materia prima de isobuteno junto con agua se introduce en un reactor y se pone en contacto con la misma con una resina de intercambio iónico ácida para formar el producto dimerizado. El producto dimerizado, dibuteno, se recupera mediante destilación posterior y, opcionalmente, se hidrogena en el producto de isooctano parafínico. No se anticipó que este método sería eficaz para hidrocarburos de cadena lineal debido a su baja reactividad en comparación con isobuteno de cadena corta y ramificada.

25 El objetivo de la presente invención es proporcionar un método eficiente para convertir componentes de combustible de gasolina en componentes de combustible de destilado medio.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar componentes de combustible de aviación y/o diésel a partir de componentes de gasolina con buen rendimiento y propiedades de baja temperatura mejoradas.

30 Un objetivo adicional más de la presente invención es proporcionar componentes de combustible de aviación y/o diésel a partir de componentes de gasolina selectivamente y con un bajo contenido de compuestos aromáticos y azufre.

### Sumario de la invención

35 Los inventores han descubierto una ruta viable para la conversión a escala industrial de componentes de combustible de gasolina en aviación, tales como combustible de avión, y/o componentes compatibles con combustible diésel y, de ese modo, creando más flexibilidad para la adaptación del proceso de producción.

40 En la presente invención, las mezclas de alimentación de refinería regulares que contienen componentes de gasolina, es decir, alquenos superiores, tales como pentenos, hexenos y/o heptenos, junto con alcanos, se oligomerizan eficazmente, es decir, se dimerizan y/o trimerizan, en componentes de combustible de destilado medio usando resinas de intercambio iónico como catalizadores activos y selectivos. Se ha descubierto que esta conversión proporciona componentes de combustible de aviación y/o diésel de alta calidad con un buen rendimiento de conversión, y el sistema puede funcionar durante un largo período de tiempo antes del deterioro de la actividad y capacidad del catalizador mientras se realiza la reacción a baja temperatura.

50 El proceso de conversión desde fracciones de componentes de combustible de gasolina a componentes de combustible de aviación y/o diésel según la presente invención se proporciona en la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se descubrió que un catalizador de resina de intercambio iónico, usado normalmente en el proceso de eterificación o, por ejemplo, para buteno ramificado, es lo suficientemente activo en la dimerización y trimerización de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> y capaz de producir los productos deseados con alto rendimiento. Normalmente, se usan catalizadores basados en alúmina, sílice o ceolita para heptenos o hexenos en lugar de catalizadores de intercambio iónico debido a problemas previstos de actividad e incompatibilidad espacial. En el método de la presente invención, solo se observó una desactivación menor del catalizador de intercambio iónico en función del tiempo durante la oligomerización.

60 La presente invención, además, permite el uso de las mismas instalaciones, reactores y aparatos, incluyendo el catalizador de intercambio iónico que se ha utilizado en la fabricación de éteres para componentes de gasolina, ya que las condiciones de reacción requeridas, tales como intervalos de temperaturas y de presión, son similares.

65 En comparación con los catalizadores a base de sílice, alúmina y ceolita normalmente usados, el presente método funciona esencialmente a una temperatura de reacción más baja. La velocidad de desactivación de la resina de intercambio iónico es mucho menor que la de los catalizadores a base de sílice, alúmina y zeolita. Esto significa tiempos de operación más largos sin la necesidad de cambio de catalizador o regeneración que hace que el

presente método sea económica y ambientalmente beneficioso.

Además, la velocidad de desactivación del catalizador es ajustable. No se requieren aditivos venenosos, tales como alquil sulfuro o alquilaminas, para la alimentación.

## 5 Figuras

La Figura 1a muestra una configuración de proceso esquemática según la presente invención en la que los reactores de dimerización u oligomerización están situados en paralelo.

La Figura 1b muestra una configuración de proceso esquemática según la presente invención en la que los reactores de dimerización u oligomerización están situados en serie.

La figura 2 muestra las cantidades de dímeros producidos de acuerdo con el método de la invención para el ejemplo 1 y el ejemplo 2.

La figura 3 muestra las cantidades de dímeros y trímeros producidos de acuerdo con el método de la invención para el ejemplo 1 en función del tiempo.

La figura 4 muestra la conversión total de olefinas de acuerdo con el método de la invención, el ejemplo 1 en comparación con los ejemplos comparativos 4 y 5.

## Descripción detallada de la invención

Por el término componente de combustible "destilado medio" se entiende un componente de combustible que tiene, sustancialmente, una longitud de cadena de carbono de aproximadamente  $C_{10}$  o más, preferentemente de aproximadamente  $C_{10}$  a aproximadamente  $C_{21}$ , que es un intervalo típico para el destilado medio adecuado para su uso como componentes de combustible diésel o combustible de aviación.

La alimentación en el proceso de la presente invención es una mezcla de hidrocarburos que contiene olefinas que se usa normalmente como componente de gasolina. Normalmente, la alimentación es una mezcla de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 150 °C a 400 °C. La alimentación puede destilarse, por ejemplo, a partir de materiales tales como petróleo crudo, o los productos de un craqueo catalítico o hidrocrqueo. La cantidad total de olefinas en la alimentación de hidrocarburos a oligomerizar es al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso, más preferentemente al menos 35 %, de la forma más preferente al menos un 40 %, tal como 45 %. El resto es normalmente parafinas, aromáticos y nafteno.

La alimentación de hidrocarburos que contiene olefinas se selecciona del grupo de componentes de gasolina regulares. Estos componentes de gasolina comprenden olefinas  $C_5$  -  $C_{11}$  lineales o ramificadas. Especialmente, la alimentación de hidrocarburos comprende componentes dimerizables u oligomerizables; olefinas  $C_5$ , preferentemente isopenteno, de modo que se producen olefinas  $C_{10}$  sustituidas; olefinas  $C_6$ , preferentemente isohexeno, de modo que se producen olefinas  $C_{12}$  sustituidas, olefinas  $C_7$ , preferentemente isohepteno, de modo que se producen olefinas  $C_{14}$  sustituidas. Está claro que pueden estar presentes varias olefinas superiores en la alimentación, por lo que se produce una gran variedad de componentes. Además, las olefinas de cadena ramificada son más preferentes que las lineales debido a su mayor reactividad.

En una realización, la alimentación de hidrocarburos comprende olefinas mixtas que se originan, preferentemente, a partir de la unidad de craqueo catalítico después de la destilación, más preferente destilado que contiene olefinas de  $C_5$ - a  $C_7$ .

Incluso aquellos componentes de gasolina que no son particularmente valiosos se pueden usar como parte de la alimentación normalmente proveniente de la unidad de craqueo térmico o unidad de craqueo catalítico térmico, tales como metilpentenos, metilhexenos y metilheptenos, así como n-pentenos, n-hexenos y n-heptenos.

En la primera etapa del método de la presente invención, se proporciona a un reactor una composición de mezcla de hidrocarburos líquidos, es decir, una mezcla de alimentación, adecuada para su uso como un componente de gasolina. Esta alimentación comprende un 0-90 % en peso de hidrocarburos que contienen olefinas  $C_5$ , un 5-95 % en peso de  $C_6$  y un 0-30 % en peso de  $C_7$ . Además, se incluye al menos un compuesto oxigenado en la alimentación de la composición de mezcla líquida.

En una realización de la presente invención, la alimentación de hidrocarburos contiene olefinas  $C_5$  seleccionadas del grupo de olefinas  $C_5$  lineales y ramificadas o una mezcla de las mismas. Más preferentes son las olefinas ramificadas debido a su mayor reactividad. Las olefinas presentes más preferentemente en la mezcla de alimentación comprenden 1-penteno, 2-penteno o 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno y 3-metil-1-buteno lineales.

En una realización, la alimentación de hidrocarburo contiene olefinas  $C_6$  seleccionadas del grupo de olefinas  $C_6$  lineales y ramificadas o una mezcla de las mismas. Más preferentes son las olefinas ramificadas debido a su mayor reactividad. Las olefinas presentes más preferentemente en la mezcla de alimentación comprenden 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 2,2-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,4-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2,4-dimetil-2-buteno y n-hexeno lineales.

En una realización, la alimentación de hidrocarburo contiene olefinas  $C_7$  seleccionadas del grupo de olefinas  $C_7$  lineales y ramificadas o una mezcla de las mismas. Más preferentes son las olefinas ramificadas debido a su mayor

## ES 2 680 018 T3

reactividad. Las olefinas más preferentemente presente en la mezcla de alimentación comprenden 3-metil-1-hexeno, 2-metil-3-hexeno, 3-etil-1-penteno, 4,4-dimetil-2-penteno, 2,3-dimetil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4-metil-2-hexeno, 2,3-dimetil-2-penteno, n-hepteno y similares.

5 La alimentación de hidrocarburos comprende adicionalmente hidrocarburos superiores. Preferentemente, C<sub>8</sub>, preferentemente menos de un 23 % en peso, y/o C<sub>9</sub>, preferentemente menos de un 16 % en peso, y/o C<sub>10</sub>, preferentemente menos de un 6 % en peso de los hidrocarburos que contienen olefinas. Una cantidad mayor de hidrocarburos superiores puede causar reacciones secundarias no deseadas. Además, la cantidad de aromáticos tiende a aumentar si aumenta la cantidad de hidrocarburos superiores en la alimentación.

10 La alimentación de hidrocarburos comprende, de la forma más preferente, isoolefinas C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> y/o C<sub>7</sub>. La cantidad de isoolefinas deseada es, preferentemente, un 10-40 % en peso.

Preferentemente, la cantidad de hidrocarburos lineales C<sub>5</sub> y/o C<sub>6</sub> y/o C<sub>7</sub>, tales como la 1-pentenos y similares, es menor de un 20 % en peso.

15 La alimentación de la composición de mezcla líquida para producir componentes de destilado medio puede seleccionarse del producto o las corrientes de alimentación fácilmente disponibles en la planta de refinería debido a su uso o fabricación en la producción de gasolina. Estas corrientes de gasolina particulares contienen composiciones particulares de fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>, tales como las corrientes de producto de la unidad de craqueo catalítico de lecho fluido (FCC), por ejemplo la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> del destilado de FCC, corriente de la unidad de craqueo térmico (VB, visbreaker), corriente de la unidad de craqueo catalítico térmico (TCC), corriente de la unidad de craqueo catalítico profundo (DCC), corriente de la unidad de craqueo catalítico de residuos (RCC) y/o corriente de la unidad de craqueo de etileno (EC) que comprende refinatos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. Se prefiere especialmente la corriente de producto de la unidad de FCC, ya que las fracciones de hidrocarburo se pueden usar como tales, pero se usan, preferentemente, después de retirar las fracciones más ligeras ( $\leq C_4$ ) o más pesadas ( $\geq C_{12}$ ). Las corrientes de producto de estas unidades normalmente deben destilarse para obtener las fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> adecuadas. Normalmente, las corrientes de estas unidades deben destilarse para obtener las fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> adecuadas. Por el contrario, la corriente de alimentación de la unidad de eterificación C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> (TAME) es adecuada para su uso como tal para la alimentación de oligomerización.

20 Los destilados a usar como alimentación de la composición de mezcla líquida se hidrogenan, preferentemente, de forma selectiva para la eliminación de dienos.

25 En una realización preferente, la alimentación de la unidad de eterificación C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> (TAME) se usa como la alimentación de la composición de la mezcla líquida alimentada al reactor. Preferentemente, esta alimentación comprende 70-90 % de hidrocarburos C<sub>5</sub>, preferentemente trans-2-penteno y 2-metil-2-buteno, 5-20 % de hidrocarburos C<sub>6</sub>, preferentemente 2-metil-2-pentenos y 3-metil-2-pentenos, y menos de un 2,5 % en peso, preferentemente, menos de 2,0 %, más preferentemente, menos de 1,8 % de hidrocarburos inferiores y menos de un 10 % en peso, preferentemente, menos de 9 %, más preferentemente menos de 8 % de hidrocarburos superiores. Como ejemplo de una alimentación de TAME preferente, preferentemente utilizada después de la eliminación de dienos que se sabe que desactivan muchos catalizadores ácidos, se da la siguiente composición:

40

hidrocarburo C <sub>x</sub>	componente principal	% en peso
C <sub>4</sub>	trans-2-buteno	0,5-1,5
C <sub>5</sub>	isopentano	35-41
C <sub>5</sub>	trans-2-penteno	12-14
C <sub>5</sub>	2-metil-2-buteno	18-22
C <sub>5</sub>	2-metil-1-buteno	3-6
C <sub>6</sub>	4-metil-2-penteno	0,5-2
C <sub>6</sub>	2-metilpentano	3-5

45 En otra realización preferente, la alimentación se origina a partir de la corriente de la unidad de craqueo catalítico (FCC), que comprende preferentemente una composición de destilado de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> de la unidad FCC. La corriente pesada de gasolina de FCC pesada comprende, después del fraccionamiento libre 20-50 %, preferentemente 35-50 %, más preferentemente 40-50 %, de la forma más preferente 45-50 %, hidrocarburos C<sub>5</sub>; 20-90 %, preferentemente 40-80 %, hidrocarburos C<sub>6</sub>; 5-20 %, preferentemente 5-15 %, hidrocarburos C<sub>7</sub>; menos de 5 %, preferentemente menos de un 2 % en peso, de hidrocarburos C<sub>8</sub>. Como ejemplo adicional de la alimentación de FCC pesada preferente, se presenta el siguiente fraccionamiento:

hidrocarburo Cx	% en peso
C5	20-50
C6	40-80
C7	5-15
C8	< 5

5 En una realización aún preferente, la fracción C<sub>6</sub> destilada de la corriente de gasolina de FCC se usa como la composición de mezcla líquida alimentada al reactor de oligomerización que comprende 1-20 %, preferentemente 1-15 %, más preferentemente 1-10 %, de la forma más preferente 1-5 % de hidrocarburos C<sub>5</sub>; 80-90 %, preferentemente aproximadamente 85 %, hidrocarburos C<sub>6</sub>; 5-10 %, preferentemente aproximadamente 8 % de hidrocarburos C<sub>7</sub>; y menos de un 0,2 % en peso, preferentemente, menos de un 0,1%, más preferentemente menos de 0,05 % de hidrocarburos inferiores; y menos de un 0,2 % en peso, preferentemente, menos de un 0,1%, más preferentemente menos de un 0,05 % de hidrocarburos superiores.

10 En una realización preferente, la corriente de gasolina VB se usa como la alimentación de la composición de mezcla líquida al reactor de oligomerización, que comprende 15-25 %, preferentemente aproximadamente 18 %, hidrocarburos C<sub>5</sub>; 12-20 % de hidrocarburos C<sub>6</sub>, preferentemente aproximadamente 17%, hidrocarburos C<sub>7</sub>; y menos de un 2,5 % en peso, preferentemente, menos de 2,0 %, más preferentemente menos de 1,8 % de hidrocarburos inferiores; y menos de un 10 % en peso, preferentemente, menos de 9%, más preferentemente menos de 8 % de hidrocarburos superiores. La destilación se adapta, preferentemente, para restringirse esencialmente a fracciones C5-C6.

20 En una realización, la corriente de gasolina de una unidad de TCC se usa como la alimentación de la composición de mezcla líquida al reactor de oligomerización, que comprende 10-20 %, preferentemente 15-18 %, hidrocarburos C<sub>5</sub>; 10-29 %, preferentemente 15-20%, hidrocarburos C<sub>6</sub>; y menos de un 2,5 % en peso, preferentemente, menos de 2,0 %, más preferentemente, menos de 1,8 % de hidrocarburos inferiores; y menos de un 10 % en peso, preferentemente, menos de 9%, más preferentemente, menos de 8 % de hidrocarburos superiores. La destilación se adapta, preferentemente, a la fracción C5-C6.

25 En una realización preferente, la corriente de gasolina de la unidad de craqueo de eteno se usa como la composición de la mezcla líquida alimentada al reactor de oligomerización, preferentemente tras el fraccionamiento.

Además, las mezclas seleccionadas de isopenteno, isohexeno y/o isohepteno preparadas a partir de productos químicos pueden usarse como alimentación.

30 Normalmente, la alimentación de composición de mezcla líquida que se origina a partir de una corriente de gasolina de refinería contiene olefinas y parafinas superiores en el intervalo esencialmente de C<sub>5</sub> a C<sub>11</sub>, preferentemente de C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub>, más preferentemente de C<sub>5</sub> a C<sub>7</sub>. La cantidad de aromas es menos del 20 %.

35 Cuando se alimentan al proceso solo, por ejemplo, olefinas C<sub>5</sub>, solo olefinas C<sub>6</sub> o solo olefinas C<sub>7</sub>, está claro que el producto resultante de las reacciones entre las olefinas dan dímeros. Sin embargo, cuando la composición de alimentación comprende varios tipos diferentes de olefinas, tales como C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub>, además de la dimerización, es probable que tengan lugar reacciones entre las diferentes olefinas. La palabra "dímero" también se usa para estos productos de reacción por simplicidad, pero debe entenderse que cuando se encuentran presentes olefinas inferiores variables en la alimentación, la mezcla de reacción resultante contiene normalmente cierta cantidad de dímeros mixtos tales como olefinas C<sub>11</sub>, C<sub>13</sub> o C<sub>15</sub>.

40 En una realización, la alimentación de la composición de mezcla líquida tiene un punto de ebullición en el intervalo de 20 °C a 150 °C, más preferentemente de 25-120 °C, aun más preferentemente de 30-100 °C. La presión de vapor para la alimentación, tal como la alimentación de la unidad TAME, es de 500 a 1.600 kPa.

Se observa que, por ejemplo, la dimerización de isobuteno en un componente de gasolina es un tipo de tecnología totalmente diferente en comparación con la fabricación de destilados medios de hidrocarburos C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub> por dimerización o trimerización.

45 El contenido de azufre de la alimentación de la composición de mezcla líquida es, preferentemente, menor que 2000 ppm, preferentemente menor que 1.000 ppm, de la forma más preferente menor que 90 ppm. El contenido de nitrógeno es, preferentemente, menor que 10 ppm, preferentemente menor de 5 ppb.

50 La velocidad de alimentación y el tiempo de residencia para la alimentación dentro de la oligomerización están determinados por la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV). Preferentemente, la LHSV es de 0,05 a 20 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 0,1 a 5 h<sup>-1</sup>, de la forma más preferente de 0,2 a 3 h<sup>-1</sup>. Dependiendo del rendimiento de conversión, la alimentación sin reaccionar puede recircularse nuevamente.

55 Además de la alimentación de la composición líquida, se añade al reactor al menos un compuesto oxigenado para ayudar con las reacciones de oligomerización. En la mezcla de reacción, el compuesto oxigenado puede formar, *in situ*, un alcohol cuando reacciona con un alqueno, por ejemplo, el pentanol es un producto probable cuando se usa la composición de alimentación rica en penteno y agua como compuesto oxigenado. Una ventaja es que el alcohol

sintetizado correspondiente tiene la misma longitud de cadena de carbono que el precursor de alqueno correspondiente. Tal como se desvela en, por ejemplo, el documento US 4375576, las moléculas que contienen oxígeno, tales como agua, aumentan la selectividad del dímero en la dimerización de isobuteno y, por lo tanto, disminuyen la selectividad de las reacciones de trimerización o tetramerización cuando se dimeriza el isobuteno en presencia de un catalizador de resina de intercambio iónico. Esto se aplica también en el caso de los alquenos superiores, también.

La presencia de un compuesto oxigenado en la oligomerización protege el catalizador en un uso prolongado. Además, el compuesto oxigenado, tal como el alcohol, puede dificultar el envenenamiento y la formación de moléculas más grandes, posiblemente bloqueando el catalizador y suprimiendo la actividad. El compuesto oxigenado se selecciona, preferentemente, del grupo de agua o alcohol. El alcohol puede ser alcohol primario, secundario o terciario. preferentemente, el alcohol es alcohol C1-C6, más preferentemente metanol, etanol, isopropanol o t-butanol. El uso de alcohol, tal como etanol y butanol, que permanecen en estado líquido en condiciones ambientales (exteriores) es especialmente preferente.

La cantidad de compuesto oxigenado añadido a la mezcla olefínica es, preferentemente, menor que un 0,25 % en peso de las olefinas. La relación entre el contenido total del compuesto oxigenado y el contenido total de olefinas es de 0,001 a 0,7. Preferentemente, el compuesto oxigenado se agrega al recipiente de alimentación o la alimentación se introduce en el saturador que contiene el compuesto oxigenado. Como alternativa, el compuesto oxigenado se puede añadir después de la eliminación selectiva de dienos.

En una realización, la eliminación selectiva de dienos se realiza en el reactor DC-1 como se muestra en las figuras 1a y 1b. El posible exceso de hidrógeno se elimina, preferentemente, antes de la oligomerización.

En la segunda etapa ii de oligomerización, la alimentación de la composición de mezcla líquida se pone en contacto con un catalizador de resina de intercambio iónico, preferentemente un catalizador de resina de intercambio iónico ácido heterogéneo. la temperatura de la alimentación es elevada en un intervalo de 30 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 150 °C, más preferentemente de 70 °C a 120 °C, dependiendo de la composición de alimentación. El tipo de catalizador de resina de intercambio iónico típico no resistirá temperaturas superiores a 150 °C sin volverse térmicamente inestable o comenzar a descomponerse. Sin embargo, existen catalizadores de resina de intercambio iónico especiales y novedosos que pueden contener incluso hasta 200 °C. En el reactor en el que tiene lugar la oligomerización, la temperatura y la presión se determinan por el requerimiento de reacción en fase líquida, es decir, alimentando la composición líquida en el reactor, la presión de vapor de los constituyentes de hidrocarburos y las cantidades de los mismos. La reacción en fase líquida disminuye la formación y la cantidad de intermedios o subproductos. La presión en la etapa de oligomerización se ajusta dentro del intervalo de 500 a 2.000 kPa, preferentemente de 900 a 1.500 kPa, tal como de 900 a 1.100 kPa, dependiendo de la temperatura. La oligomerización puede tener lugar en uno o más reactores.

En una realización, los reactores de oligomerización, DC-2 y DC-3, están ubicados en paralelo como se muestra en la figura 1a.

En otra realización, DC-2 y DC-3 de la figura 1a se pueden usar como reactores de oligomerización separados o parte de la alimentación se puede conducir a DC-3.

En aún una realización adicional, los reactores de oligomerización, DC-2 y DC-3, están ubicados en serie como se muestra en la figura 1b. La corriente de salida de DC-2 o parte de ella puede circular nuevamente como alimentación a DC-2.

Es importante que la alimentación y el producto estén en el mismo estado líquido. Esto reduce la necesidad de usar altas presiones, lo que es preferente en la escala de operación industrial.

Una ventaja importante a escala industrial es la posibilidad de utilizar temperaturas de oligomerización más bajas. Se necesita menos energía para calentar e incluso es posible utilizar, por ejemplo, vapor sobrecalentado para calentar la mezcla en lugar de hornos. Las temperaturas de operación más bajas son, además, beneficiosas para el control de la reacción.

Preferentemente, el catalizador de resina de intercambio iónico ácido heterogéneo a usar en la presente invención es un catalizador de polímero catiónico ácido, más preferentemente, el catalizador de sulfocación fuertemente ácido, aun más preferentemente, un catalizador que comprende copolímeros de estireno divinilbenceno con grupo(s) funcional(es) de tipo de ácido sulfúrico, tales como catalizadores de intercambio iónico como "Amberlyst-35 wet" con un COE de 5,2 (CAS 9049-93-8). El catalizador preferente tiene una concentración de ácido de 1 a 8 eq de H<sup>+</sup>/kg de materia seca. La concentración de ácido es, preferentemente, inferior a 3 eq de H<sup>+</sup>/kg, más preferentemente más de 4 eq de H<sup>+</sup>/kg, aun más preferentemente más de 4,5 eq de H<sup>+</sup>/kg, tal como por encima de 5 eq de H<sup>+</sup>/kg.

La actividad de los catalizadores de resina de intercambio iónico en general depende de la acidez y la accesibilidad de los sitios ácidos. El número de sitios ácidos se determina por el grado de sulfonación durante la preparación. El grupo de ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) puede ubicarse en las paredes de macroporos o dentro de la fase de gel. Los sitios ácidos en las paredes de macroporos son de fácil acceso. La accesibilidad de los sitios ácidos en la fase de gel depende del grado de reticulación y la polaridad del medio de reacción. La resistencia de los sitios ácidos varía según el grado de sulfuración, la ubicación del grupo de ácido sulfónico y la presencia de componentes polares. Más preferentemente, el catalizador de resina de intercambio iónico utilizado en la presente invención tiene una concentración de 2-8 eq de H<sup>+</sup>/kg de materia seca, un contenido de azufre de un 15-20 % en peso y un área de superficie (BET) de 1-80 m<sup>2</sup>/g. El tamaño de partícula puede variar, pero normalmente es de aproximadamente 0,1-0,5 mm.

La conversión de olefinas de la alimentación de la composición de mezcla líquida a dímeros y trímeros es, preferentemente, más de 80 %, más preferentemente más de 90 %.

5 En la tercera etapa iii, la mezcla resultante que contiene aún componentes de alimentación aún sin reaccionar parcialmente y componentes oligomerizados se somete a destilación para la purificación y separación de los componentes oligomerizados, preferentemente di- y/o trimerizados. Los componentes de alimentación sin reaccionar se pueden reciclar de nuevo a la entrada del reactor de oligomerización.

10 En una realización, la composición de la mezcla líquida reaccionada se conduce a una columna de destilación, tal como DA-1 como se muestra en las figuras 1a y 1b, para la eliminación de componentes oligomerizados.

15 La selectividad de las reacciones de oligomerización, es decir, dimerización y trimerización en un proceso de acuerdo con la presente invención, es alta. De acuerdo con una realización, la selectividad de las olefinas oligomerizadas, expresadas como la relación entre la cantidad molar de compuestos diméricos y triméricos y la cantidad molar total de olefinas convertidas, es superior a 0,8, preferentemente superior a 0,9. Especialmente, la formación de dímeros es claramente más alta en comparación con la oligomerización que usa otros tipos de catalizadores.

20 El catalizador de intercambio iónico ácido heterogéneo de la presente invención muestra una buena actividad a juzgar por el rendimiento obtenido. Sin embargo, incluso si la conversión es alta, tal como del 90 % o más, comercialmente, una vida operacional larga del catalizador es aún más importante.

25 En la presente invención, la velocidad de desactivación del catalizador de intercambio iónico ácido heterogéneo es mucho más lenta que cuando se usan otros tipos de catalizadores, preferentemente menos de dos por ciento unidades por 100 horas para olefinas de 1 ramificación, debido a la velocidad de alimentación de la composición líquida y la cantidad calidad de impurezas que forman. Se observa que la LHSV, la temperatura y la presión de oligomerización son menores cuando se usan catalizadores de intercambio iónico ácidos heterogéneos en comparación con los catalizadores basados en alúmina, sílice o ceolita usados más tradicionalmente. Normalmente, la parte del dímero para compartir el trímero aumenta bruscamente (exponencialmente) debido a los trímeros que bloquean los poros del catalizador. Esta proporción aumentó uniformemente con una pendiente lineal menos pronunciada cuando se usa el catalizador de resina de intercambio iónico ácido heterogéneo de la presente invención.

35 En la cuarta etapa iv, el destilado, es decir, la fracción oligomerizada deseada, se hidrogena, por ejemplo, como se muestra en las figuras 1a y 1b en DC-4, después del fraccionamiento. En la hidrogenación, el destilado se trata con hidrógeno a una presión elevada en presencia de un catalizador de hidrogenación que está dentro de la experiencia normal de un experto en el campo de la hidrogenación.

De acuerdo con una realización, el rendimiento de trimerización se mejora reciclando al menos parcialmente los dímeros obtenidos de la etapa ii de nuevo a la alimentación de la etapa i.

40 De acuerdo con otra realización, el rendimiento de trimerización se mejora dividiendo la alimentación en reactores paralelos.

De acuerdo con aún otra realización, el rendimiento de trimerización se mejora dividiendo la alimentación en el segundo y tercer reactor para que los monómeros reaccionen con los dímeros.

45 De este modo, se obtiene un combustible de aviación y combustible diésel de alta calidad con un buen rendimiento y selectividad. Otras características deseadas adicionales para el combustible de alta calidad obtenido son excelentes propiedades en frío, bajo contenido de azufre y bajo contenido de compuestos aromáticos. Además, especialmente deseable para un componente de combustible diésel de alta calidad es una densidad adecuada.

50 El producto obtenido mediante el método de la presente invención tiene una alta selectividad para dímeros y trímeros, siendo el rendimiento combinado del mismo preferentemente de más de 90 %, más preferentemente más de 99%. Además, la conversión de olefinas es más de 80 %, más preferentemente más de 90 %. El producto obtenido tiene excelentes propiedades en frío, preferentemente el punto de turbidez (determinado de acuerdo con la norma ASTM D 5771) está por debajo de -25 °C y el punto de vertido (determinado de acuerdo con la norma ASTM D 5950) es inferior a -70 °C.

55 El componente de destilado medio producido por el presente método es muy adecuado para la mezcla de diésel basado en la composición de fraccionamiento de hidrocarburos obtenida o como componente de combustible para aviación, preferentemente combustible pesado, debido a las fracciones diésel más ligeras acumuladas.

60 El buen rendimiento y la selectividad alcanzados hacen que la producción sea claramente más eficiente en comparación con la combinación de procesos y catalizadores utilizada anteriormente. Especialmente, la larga vida útil del catalizador antes de la desactivación da como recompensa aumento de horas de producción.

65 De acuerdo con una realización preferente, las fracciones de gasolina de la unidad de FCC, que comprende un 0-90 % en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub>, un 5-95 % en peso de C<sub>6</sub>, un 0-30 % en peso de C<sub>7</sub> que contienen olefinas; menos de 5 % hidrocarburos C<sub>8</sub>; se convierten en componentes de destilado medio como se presenta en la figura 1a. La alimentación de la composición de mezcla líquida de hidrocarburos es dirigida a la columna DC-1 junto con el compuesto oxigenado y el hidrógeno adicional. Los dienos se eliminan de la mezcla en ellos y el exceso de



hidrógeno se elimina, preferentemente, antes de la dimerización. La mezcla así tratada es dirigida a reactores de oligomerización en paralelo DC-2 y DC-3 y se pone en contacto con un catalizador de resina de intercambio iónico a una temperatura de 30 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 150 °C, y a una presión de 500 a 2.000 kPa, preferentemente de 900 a 1.500 kPa. Los productos oligomerizados desde las salidas del reactor son dirigidos a la columna de destilación DA-1 para la eliminación de los oligómeros reaccionados y para la separación de gas licuado de petróleo (GLP) y componentes de gasolina. El producto oligomérico se hidrogena en DC-4 en el destilado medio deseado y se recoge allí.

De acuerdo con otra realización preferente, las fracciones de gasolina de la unidad de FCC se convierten en componentes de destilado medio como se presenta en la figura 1b. La alimentación de la composición de mezcla líquida de hidrocarburos es dirigida a la columna DC-1 junto con el compuesto oxigenado y el hidrógeno adicional. Los dienos se eliminan de la mezcla en DC-1 y después de eliminar el exceso de hidrógeno, el producto resultante es dirigido a reactores de oligomerización DC-2 y DC-3 en serie y se pone en contacto con un catalizador de resina de intercambio iónico a una temperatura de 30 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 150 °C, y a una presión de 500 a 2.000 kPa, preferentemente de 900 a 1.500 kPa. El producto oligomerizado desde la salida del reactor DC-3 es dirigido a la columna de destilación DA-1 para la eliminación de oligómeros reaccionados y para la separación de gas licuado de petróleo (GLP) y componentes de gasolina. El producto oligomérico se hidrogena en DC-4 en el destilado medio deseado y se recoge allí.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos sin estar restringido a los mismos.

**Ejemplos**

Se llevaron a cabo pruebas en un microrreactor de flujo de pistón. El tamaño de partícula típico del catalizador según la invención, Amberlyst -35 wet (Rohm&Haas), fue 0,15-0,3 mm. La concentración de protones del catalizador fue de 5,2 eq/kg de materia seca, el contenido de azufre de aproximadamente un 19 % en peso y áreas de superficie (BET) de aproximadamente 50 m<sup>2</sup>/g. Los catalizadores se pretrataron durante la noche ligeramente por encima de las temperaturas de reacción en atmósfera de nitrógeno. Los productos de reacción se analizaron en línea con GC una vez al día.

**Ejemplo 1-5**

Las condiciones de cada experimento se dan en la Tabla 1.

Tabla 1. Las condiciones de los experimentos.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Catalizador	Amberlyst-35 wet (Rohm & Haas)	Amberlyst-35 wet (Rohm & Haas)	Amberlyst-35, wet (Rohm & Haas)	Silicato de aluminio mesoporoso comercial, SiO <sub>2</sub> -28 (Sasol)	Ceolita natural comercial, Montmorillonita K10-G (Sud-Chemie)
Alimentación	Alimentación 1	Alimentación 1 con 0,25 % en peso de alcohol butílico terciario	Alimentación 2	Alimentación 1	Alimentación 1
Temperatura de reacción (°C)	100	100-120	100-120	100-250	175
Presión (kPa)	1100	1100	1100	4100	4100
WHSV (h-1)	1	1	1	2,5-5	2,5

Se usaron dos alimentaciones diferentes, la alimentación 1 y la alimentación 2, que contenían diferentes cantidades de olefinas. La alimentación 1 es la alimentación para la unidad de eterificación comercial (TAME) y la alimentación 2 es la corriente de la destilación de la unidad de la FCC. Ambas alimentaciones contenían principalmente olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> y parafinas.

La composición de hidrocarburo de la alimentación 1 se da en la tabla 2.

# ES 2 680 018 T3

Tabla 2. Compuestos y sus cantidades de la alimentación 1.

hidrocarburo	% en peso
I-C4	0,01
I+1-C4=	0,12
N-C4	0,22
TR-2-C4=	0,87
2,2-DIME-C3	0,00
CIS-2-C4=	0,47
3-ME-1-C4=	0,13
I-C5	37,97
1-C5=	0,80
2-ME-1-C4=	4,13
N-C5	4,83
TR-2-C5=	12,23
3,3-DIME-1-C4=	0,09
CIS-2-C5=	4,07
ME-SYKLO-C4	0,00
2-ME-2-C4=	20,07
2,2-DIME-C4	0,07
SYKLO-C5=	0,99
4-ME-1-C5=	0,05
3-ME-1-C5=	0,03
SYKLO-C5	0,51
2,3-DIME-C4	1,31
2,3-DIME-1-C4=	0,24
CIS-4-ME-2-C5=	0,15
2-ME-C5	4,42
TR-4-ME-2-C5=	0,51
3-ME-C5	1,99
2-ME-1-C5=	0,37
2-ET-1-C4=	0,00
N-C6	0,31
TR-3-C6=+CIS-3-C6=	0,20
TR-2-C6=	0,42
2-ME-2-C5=+3-ME-SYKLO-C5=	0,84
CIS-3-ME-2-C5=	0,34
4-ME-SYKLO-C5=	0,01
CIS-2-C6	0,15
TR-3-ME-2-C5=	0,42
ME-SYKLO-C5	0,16
2,3-DIME-2-C4=	0,16
1-ME-SYKLO-C5=	0,22
BENTGEENI	0,10

5 La composición de hidrocarburo de la alimentación 2 se da en la tabla 3. La alimentación 2 no contenía ningún compuesto oxigenado.

Tabla 3. Composición de la alimentación 2.

Número de átomos de carbono en hidrocarburo	% de parafinas en peso	% de olefinas en peso	% de naftenos en peso	% de aromáticos en peso	% de grandes totales en peso
5	2,1	9,5	1,7	0,0	13,3

6	37,4	31,2	13,2	2,4	84,2
7	1,3	0,7	0,5	0,02	2,5
Grandes totales	40,8	41,4	15,4	2,4	100

Se analizaron las impurezas, tales como los compuestos de azufre, nitrógeno, agua y oxígeno, para posibles agentes de desactivación de los catalizadores. Los resultados se enumeran en la tabla 4 para la alimentación 1 y la alimentación 2.

5

Tabla 4. Cantidades de diferentes impurezas en las alimentaciones utilizadas en las pruebas.

Propiedad	Método de prueba	Unidad	Alimentación 1	Alimentación 2
azufre	EN ISO 20846	% en peso	0,0010	0,0088
agua	EN ISO 12937	mg/kg	32	30
nitrógeno	ASTM D 4629 (Antek)	µg/kg	<5	<5
compuestos de oxígeno	Cromatografía de gases	% en peso	0,18	0,02

Posteriormente, el producto de dimerización/oligomerización se fraccionó por destilación para la eliminación de fracciones mayores, por encima de C<sub>10</sub>, y la fracción diésel obtenida se hidrogenó en autoclave (Parr con Katalauna KL5664-TL 1,2 mm) a 200 °C y en 35 bar. Esto dio como resultado fracciones C<sub>7-16</sub> como se muestra en la tabla 5.

10

Tabla 5. Cantidad de diferentes hidrocarburos basados en el número de carbonos en el producto destilado e hidrogenado.

15

Número de átomos de carbono en hidrocarburo	Cantidad en % en peso (GC)
7	0,08
8	0,5
9	9,1
10	62,4
11	17,7
12	1,8
13	0,8
14	2,5
15	4,9
16	0,4

## Resultados

La figura 2 muestra los dímeros obtenidos como dependientes del tiempo de procesamiento para el ejemplo 1 usando alimentación TAME (curva nombrada sin alcohol) y para el ejemplo 2 usando alimentación TAME con compuesto oxigenado (curva nombrada con alcohol). Se descubrió que el catalizador de intercambio iónico usado, Amberlyst-35 wet, exhibía una excelente actividad y un largo período de uso. Por ejemplo, se obtiene cierta disminución en el rendimiento del dímero en el uso prolongado. Esta disminución podría suprimirse mediante la incorporación del perfil de temperatura de 100 a 120 °C y la adición de compuesto oxigenado como se muestra para

20

el ejemplo 2. Prácticamente, se logró una formación estable de dímeros para el marco de tiempo probado en el ejemplo 2. La figura 3 muestra las cantidades de dímeros y trímeros producidos de acuerdo con el método de la invención para el ejemplo 1 en función del tiempo.

5 Las propiedades de los productos destilados e hidrogenados del ejemplo 2 se dan en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades de dos productos diferentes de destilado medio hechos a partir de productos del experimento 2.

Método		Producto destilado e hidrogenado del ejemplo 2 (contiene principalmente dímeros)	Producto destilado e hidrogenado del ejemplo 2 (contiene principalmente trímeros)
EN ISO 12185 +15°C	Densidad (kg/m3)	776,8	814,3
ASTM D 5771	Punto de turbidez (°C)	-62,3	-30,5
ASTM D 6890	Número de cetano de IQT	27,7	25,5
IBP de destilación	°C	170,1	220,3
5 %	°C	176,2	225
50 %	°C	185,2	250,5
90 %	°C	208,6	309,9
95 %	°C	221,6	345,6
EP	°C	241,4	358,6

10 Como se muestra en la tabla 6, los productos de destilado medio tienen excelentes propiedades en frío. La densidad permite el uso de ambas fracciones como componentes para la preparación de combustible diésel.

15 La figura 4 muestra las diferencias en el comportamiento de desactivación del catalizador para el ejemplo 1 usando un catalizador de intercambio iónico en comparación con los ejemplos comparativos 4 (curva nombrada ejemplo 4) y 5 (curva nombrada ejemplo 5) usando otros catalizadores comerciales. El catalizador de resina de intercambio iónico Amberlyst-35 utilizado da como resultado las conversiones más altas y la cantidad total de productos deseados en comparación con los experimentos que usan otros catalizadores comerciales comparativos. Además, la necesidad de regeneración del catalizador disminuye.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir componentes de combustible de destilado medio a partir de fracciones de componentes de combustible de gasolina, mediante oligomerización de olefinas, en donde el método comprende las etapas de:
- i. proporcionar a un reactor una alimentación de composición de mezcla líquida adecuada para su uso como componente de gasolina, que comprende un 0-90 % en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub>, un 5-95 % en peso de hidrocarburos C<sub>6</sub>, un 0-30 % en peso de hidrocarburos C<sub>7</sub>, que contienen olefinas, al menos un compuesto oxigenado, siendo la relación en peso entre la cantidad total de dicho compuesto oxigenado y el contenido total de olefinas de 0,001 a 0,7 con alimentación de hidrógeno y componentes aromáticos de menos de un 20 % en peso, y
  - ii. someter dicha alimentación a oligomerización, poniendo en contacto dicha alimentación con un catalizador de resina de intercambio iónico a una temperatura de 30 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 150 °C, y a una presión de 500 a 2.000 kPa, preferentemente de 900 a 1.500 kPa, y
  - iii. separar la alimentación oligomerizada obtenida de la etapa ii de la alimentación sin reaccionar por destilación, e
  - iv. hidrogenar dicho destilado obtenido en la etapa iii, con el fin de formar un producto adecuado para su uso como componente de combustible de destilado medio.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha alimentación comprende al menos un 20 % en peso de olefinas.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** dicho catalizador es un catalizador de resina de intercambio iónico ácido heterogéneo, preferentemente un catalizador polimérico catiónico ácido, más preferentemente, un catalizador de sulfocación fuertemente ácido, aun más preferentemente, un catalizador que comprende copolímeros de estireno divinilbenceno con grupo(s) funcional(es) de tipo de ácido sulfúrico.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** la concentración de ácido de dicho catalizador es de 1 a 8 eq/kg de materia seca.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dichas olefinas de hidrocarburos C<sub>5</sub> se seleccionan del grupo de 1-, 2- o 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno y 3-metil-1-buteno.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dichas olefinas de hidrocarburos C<sub>6</sub> se seleccionan del grupo de 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 2,2-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,4-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2,4-dimetil-2-buteno y n-hexeno lineal.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dichas olefinas de hidrocarburos C<sub>7</sub> se seleccionan del grupo de 3-metil-1-hexeno, 2-metil-3-hexeno, 3-etil-1-penteno, 4,4-dimetil-2-penteno, 2,3-dimetil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4-metil-2-hexeno, 2,3-dimetil-2-penteno, n-hepteno.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha alimentación se origina a partir de la corriente de la unidad de craqueo catalítico (FCC), que comprende preferentemente una composición destilada de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> de la corriente de FCC.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha alimentación comprende la corriente de alimentación de la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> de la unidad de eterificación (TAME).
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha alimentación se origina a partir de la corriente de la unidad de craqueo catalítico térmico (TCC) o de la unidad de craqueo térmico (VB, visbreaker).
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha alimentación se origina en la corriente de la unidad de craqueo catalítico profundo (DCC).
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha alimentación se origina a partir de la corriente de la unidad de craqueo catalítico de residuos (RCC).
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha alimentación se origina a partir de la corriente de la unidad de craqueo de etileno (EC), preferentemente de la corriente de la unidad de craqueo de etileno (EC), que comprende principalmente refinatos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.
14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los dienos se han eliminado de dicha alimentación antes de proporcionarlo a la etapa i.

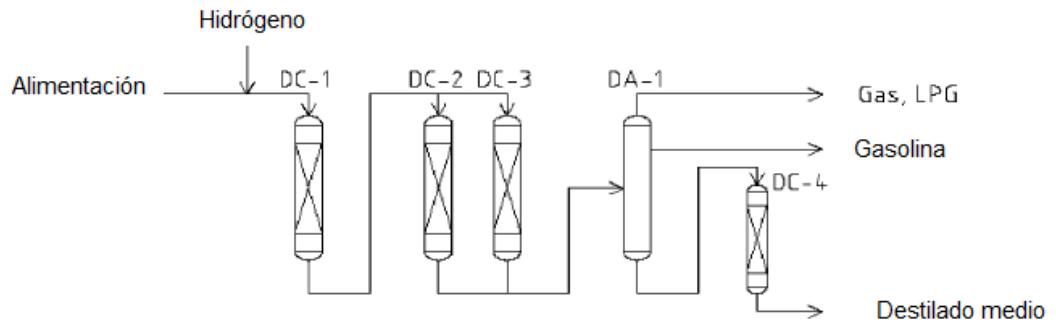


Figura 1a

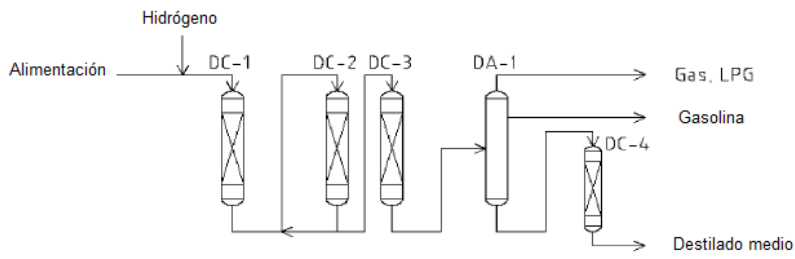


Figura 1b

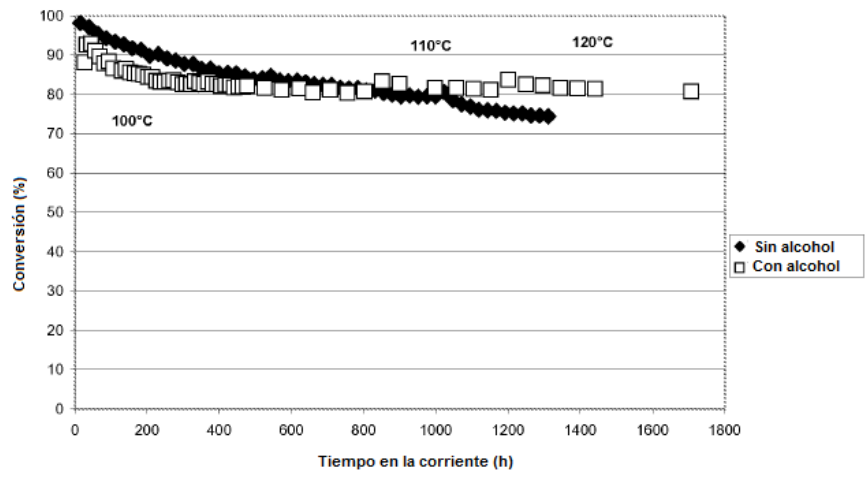


Figura 2

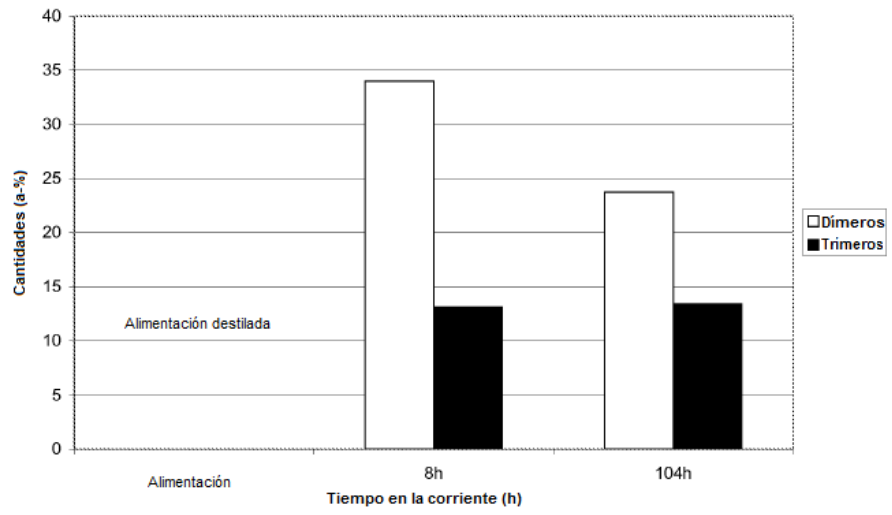


Figura 3

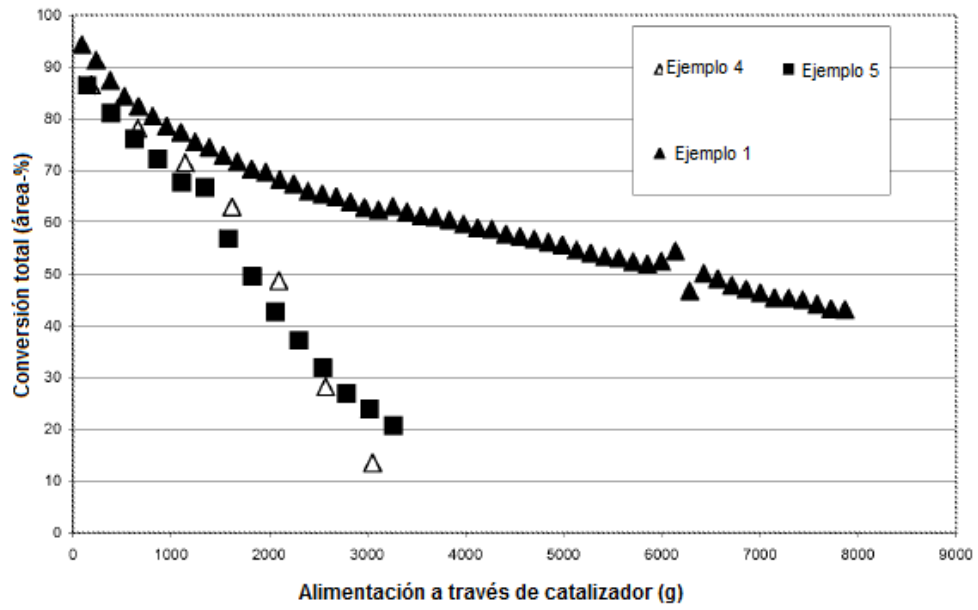


Figura 4