

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 525**

51 Int. Cl.:

C10G 50/00 (2006.01)

C07C 7/09 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 2/06 (2006.01)

C10L 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2013 PCT/US2013/069439**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14074988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2013 E 13852892 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2917308**

54 Título: **Proceso para fabricar gasóleo por oligomerización de gasolina**

30 Prioridad:

12.11.2012 US 201261725335 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2018

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**NICHOLAS, CHRISTOPHER, P.;
KRUPA, STEVEN, L.;
VANDEN BUSSCHE, KURT, M. y
KRUSE, TODD, M.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 688 525 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 para fabricar gasóleo por oligomerización de gasolina

5 Antecedentes

10 Cuando se oligomerizan olefinas ligeras dentro de una refinería, frecuentemente se desea tener la flexibilidad de generar gasolina de alto octanaje, gasóleo de alto cetanaje o combinación de ambos. Sin embargo, los catalizadores que generan gasolina de alto octanaje típicamente generan un producto que está altamente ramificado y dentro del intervalo del punto de ebullición de la gasolina. Este producto es muy indeseable para el gasóleo. Además, los catalizadores que generan gasóleo de alto cetanaje típicamente generan un producto que es más lineal y en el intervalo del punto de ebullición del destilado. Esto provoca una gasolina de menor y peor calidad debido a la naturaleza más lineal del producto que tiene un valor de octanaje inferior.

15 La oligomerización de butenos a menudo está asociada con un deseo de generar un alto rendimiento de producto de gasolina de alta calidad. Típicamente hay un límite en cuanto a lo que puede conseguirse cuando se oligomerizan butenos. Cuando se oligomerizan butenos, se desea la dimerización para obtener material en la gama de gasolina. Sin embargo, puede producirse trimerización y oligomerización superior que pueden producir material más pesado que la gasolina tal como el gasóleo. Los esfuerzos por producir gasóleo por oligomerización no han logrado proporcionar altos rendimientos excepto a través de múltiples pases.

20 Cuando se oligomerizan olefinas a partir de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), a menudo existe el deseo de mantener una fase líquida dentro de los reactores de oligomerización. Una fase líquida ayuda con la estabilidad del catalizador actuando como disolvente para lavar el catalizador de especies más pesadas producidas. Además, la fase líquida proporciona una mayor concentración de olefinas en la superficie del catalizador para conseguir una actividad mayor del catalizador. Típicamente, esta fase líquida en el reactor se mantiene hidrogenando algo del producto olefínico pesado y reciclando este producto parafínico en la entrada del reactor.

25 Para maximizar el propileno producido por la unidad FCC, las refinerías pueden contemplar la oligomerización de olefinas FCC para generar oligómeros más pesados y reciclar los oligómeros más pesados a la unidad FCC. Sin embargo, algunos oligómeros pesados pueden ser resistentes al craqueo en propileno.

30 Los productos de oligomerización de olefina habitualmente son mezclas de, por ejemplo, dímeros, trímeros y oligómeros superiores de olefina. Además, cada oligómero de olefina es en sí mismo habitualmente una mezcla de isómeros, tanto esqueléticos como en ubicación de doble enlace. Los isómeros altamente ramificados son menos reactivos que los materiales lineales o ligeramente ramificados en muchas de las reacciones posteriores para las que se usan oligómeros como materia básica. Esto también es cierto para isómeros en que el acceso al doble enlace está estéricamente impedido. Los tipos de olefina de los oligómeros pueden denominarse de acuerdo con el grado de sustitución del doble enlace, de la siguiente manera:

40

Tabla 1

Tipo de olefina	Estructura	Descripción
I	$R-HC=CH_2$	Monosustituida
II	$R-HC=CH-R$	Disustituida
III	$RRC=CH_2$	Disustituida
IV	$RRC=CHR$	Trisustituida
V	$RRC=CRR$	Tetrasustituida

45 donde R representa un grupo alquilo, siendo cada R igual o diferente. Los compuestos de tipo I a veces se describen como α olefinas u olefinas de vinilo y el tipo III como olefinas de vinilideno. El tipo IV a veces se subdivide para proporcionar un tipo IV A, en que el acceso al doble enlace está menos impedido, y el tipo IV B donde está más impedido.

50 El documento US-A-2006/199987 divulga un proceso para la oligomerización de olefinas, que implica la reacción de una corriente de alimentación que contiene olefinas C₄ y C₅ en una zona de reacción con un catalizador para producir un efluente de oligomerización que después se separa en una primera corriente de producto de hidrocarburo (incluyendo gasóleo) y una primera corriente olefínica que se separa adicionalmente en una corriente de purga y un sistema de reciclado olefínico que después se retroalimenta en la zona de reacción.

55 Sumario de la invención

Se ha descubierto que reciclando una corriente que comprende oligómeros C₈ a una zona de oligomerización a oligomerizar con olefinas C₄ pueden obtenerse oligómeros en la gama de gasóleo. Puede separarse una corriente de gasóleo de la corriente de gasolina que puede reciclarse a la zona de oligomerización a oligomerizar para generar más gasóleo.

Un objetivo de la invención es proporcionar gasóleo adicional a partir de gasolina.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo esquemático de la presente invención.

La figura 2 es un dibujo esquemático alternativo de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama de la selectividad de olefina C_8-C_{11} frente a la conversión de buteno normal.

La figura 4 es un diagrama de la selectividad de olefina C_{12+} frente a la conversión de buteno normal.

La figura 5 es un diagrama de la conversión de reactivo frente a la conversión de buteno total.

La figura 6 es un diagrama de la conversión de buteno normal frente a la temperatura del reactor.

Las figuras 7 y 8 son diagramas de conversión de buteno frente a la conversión de buteno total.

La figura 9 es un diagrama de la selectividad frente a la temperatura máxima del lecho del reactor.

Las figuras 10-12 son gráficos de barras de la conversión y el rendimiento de tres catalizadores diferentes.

La figura 13 es un diagrama del rendimiento de olefina C_3 frente a la conversión de VGO.

Definiciones

Como se usa en este documento, el término "corriente" puede incluir diversas moléculas de hidrocarburo y otras sustancias. Además, la expresión "corriente que comprende hidrocarburos C_x " o "corriente que comprende olefinas C_x " puede incluir una corriente que comprende moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con "x" el número de átomos de carbono, adecuadamente una corriente con una mayoría de hidrocarburos u olefinas, respectivamente, con "x" el número de átomos de carbono y preferiblemente una corriente con al menos un 75% en peso de hidrocarburos o moléculas de olefina, respectivamente, con "x" el número de átomos de carbono. Además, la expresión "corriente que comprende hidrocarburos C_{x+} " o "corriente que comprende olefinas C_{x+} " puede incluir una corriente que comprende una mayoría de moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con más de o igual a "x" átomos de carbono y adecuadamente menos de un 10% en peso y preferiblemente menos de un 1% en peso de moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con x-1 átomos de carbono. Finalmente, la expresión "corriente C_{x-} " puede incluir una corriente que comprende una mayoría de moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con menos de o igual a "x" átomos de carbono y adecuadamente menos de un 10% en peso y preferiblemente menos de un 1% en peso de moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con x+1 átomos de carbono.

Como se usa en este documento, el término "zona" puede referirse a un área que incluye uno o más artículos del equipo y/o una o más subzonas. Los artículos del equipo pueden incluir uno o más reactores o recipientes del reactor, calentadores, intercambiadores, tuberías, bombas, compresores, controladores y columnas. Adicionalmente, un artículo del equipo, tal como un reactor, secador o recipiente, puede incluir además una o más zonas o subzonas.

Como se usa en este documento, el término "sustancialmente" puede significar una cantidad de al menos generalmente un 70%, preferiblemente un 80% y opcionalmente un 90% en peso, de un compuesto o clase de compuestos en una corriente.

Como se usa en este documento, el término "gasolina" puede incluir hidrocarburos que tienen una temperatura del punto de ebullición en el intervalo de 25° a 200°C a presión atmosférica.

Como se usa en este documento, el término "gasóleo" o "destilado" puede incluir hidrocarburos que tienen una temperatura del punto de ebullición en el intervalo de 150° a 400°C y preferiblemente de 200° a 400°C.

Como se usa en este documento, la expresión "gasóleo de vacío" (VGO) puede incluir hidrocarburos que tienen una temperatura de ebullición en el intervalo de 343° a 552°C.

Como se usa en este documento, el término "vapor" puede significar un gas o una dispersión que puede incluir o consistir en uno o más hidrocarburos.

Como se usa en este documento, la expresión "corriente superior" puede significar una extracción de corriente en o cerca de la parte superior de un recipiente, tal como una columna.

Como se usa en este documento, la expresión "corriente inferior" puede significar una extracción de corriente en o cerca del fondo de un recipiente, tal como una columna.

5 Como se representa, las líneas de flujo del proceso en las figuras pueden mencionarse indistintamente como, por ejemplo, líneas, tuberías, alimentaciones, gases, productos, descargas, partes, porciones o corrientes.

10 Como se usa en este documento, "evitar" con respecto a un recipiente o zona significa que una corriente no pasa a través de la zona o recipiente evitado, aunque puede pasar a través de un recipiente o zona que no está designado como evitado.

El término "comunicación" significa que el flujo de material está permitido de forma funcional entre los componentes enumerados.

15 La expresión "comunicación descendente" significa que al menos una parte del material que fluye al objeto en comunicación descendente puede fluir de forma funcional desde el objeto con el que comunica.

20 La expresión "comunicación ascendente" significa que al menos una parte del material que fluye desde el objeto en comunicación ascendente puede fluir de forma funcional al objeto con el que comunica.

La expresión "comunicación directa" significa que el flujo desde el componente ascendente entra en el componente descendente sin experimentar un cambio composicional debido a fraccionamiento físico o conversión química.

25 El término "columna" significa una columna o columnas de destilación para separar uno o más componentes de diferentes volatilidades. Salvo que se indique de otra manera, cada columna incluye un condensador o una parte superior de la columna para condensar y llevar a reflujo una parte de la corriente superior de nuevo a la parte superior de la columna y un calderín en el fondo de la columna para vaporizar y enviar una parte de una corriente inferior de nuevo al fondo de la columna. Las alimentaciones a las columnas pueden precalentarse. La presión superior es la presión del vapor de la parte superior en la salida de la columna. La temperatura inferior es la temperatura de la salida inferior de líquido. Las líneas de la parte superior y las líneas inferiores se refieren a las líneas netas desde la columna posterior del reflujo o calderín a la columna.

30 Como se usa en este documento, la expresión "temperatura del punto de ebullición" significa el punto de ebullición equivalente atmosférico (AEBP) calculado a partir de la temperatura de ebullición observada y la presión de destilación, calculada usando las ecuaciones provistas en ASTM D1160 apéndice A7 titulado "Práctica para convertir las temperaturas de vapor observadas en temperaturas equivalentes atmosféricas".

35 Como se usa en este documento, "recoger una corriente de" significa que se recoge algo de o toda la corriente original.

40 Descripción detallada

45 La presente invención es un proceso que puede usarse en un primer modo para generar principalmente gasolina, en un segundo modo para generar principalmente gasóleo y en un tercer modo para generar principalmente propileno. La gasolina, el gasóleo y el propileno se producen en los tres modos, pero cada modo maximiza el producto principal pretendido. El proceso puede describirse con referencia a cuatro componentes mostrados en la figura 1: una zona 20 de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), una zona de recuperación de FCC 100, una zona de purificación 110, una zona de oligomerización 130 y una zona de recuperación de oligomerización 200. Son posibles muchas configuraciones de la presente invención, pero se presentan realizaciones específicas en este documento a modo de ejemplo. Todas las demás realizaciones posibles para realizar la presente invención se consideran dentro del alcance de la presente invención.

50 La zona de craqueo catalítico en lecho fluido 20 puede comprender un primer reactor FCC 22, un recipiente regenerador 30 y un segundo reactor FCC 70 opcional.

55 Una materia básica de FCC convencional y una materia básica de hidrocarburo de mayor ebullición son una alimentación de hidrocarburo FCC 24 adecuada para el primer reactor FCC. La más común de dichas materias básicas convencionales es un VGO. Las materias básicas de hidrocarburo de mayor ebullición a las que puede aplicarse esta invención incluyen fondo pesado de crudo, crudo bituminoso pesado, aceite de esquisto bituminoso, extracto de arena de alquitrán, residuo desasfaltado, productos de licuefacción de carbón, crudos atmosféricos y reducidos al vacío y mezclas de los mismos. La alimentación FCC 24 puede incluir una corriente de reciclado 280 a describirse posteriormente.

60 El primer reactor FCC 22 puede incluir un primer elevador del reactor 26 y un primer recipiente del reactor 28. Una tubería de catalizador regenerador 32 suministra catalizador regenerado desde el recipiente regenerador 30 al elevador del reactor 26. Un medio de fluidización tal como una corriente desde un distribuidor 34 impulsa una

corriente de catalizador regenerado de forma ascendente a través del primer elevador del reactor 26. Al menos un distribuidor de alimentación inyecta la primera alimentación de hidrocarburo en una primera línea de alimentación de hidrocarburo 24, preferiblemente con un gas de atomización inerte tal como vapor, a través de la corriente fluida de partículas de catalizador para distribuir la alimentación de hidrocarburo al primer elevador del reactor 26. Tras el contacto de la alimentación de hidrocarburo con el catalizador en el primer elevador del reactor 26, la alimentación de hidrocarburo más pesado se craquea para producir productos craqueados gaseosos más ligeros mientras se deposita coque en las partículas del catalizador para producir catalizador usado.

La mezcla resultante de hidrocarburos de producto gaseoso y catalizador usado continúa de forma ascendente a través del primer elevador del reactor 26 y se reciben en el primer recipiente del reactor 28 en que el catalizador usado y el producto gaseoso se separan. Los brazos de desacoplamiento descargan la mezcla de gas y catalizador desde la parte superior del primer elevador del reactor 26 a través de los accesos de salida 36 en un recipiente de desacoplamiento 38 que logra la separación parcial de gases del catalizador. Un conducto de transporte transporta los vapores de hidrocarburo, separando el medio y el catalizador introducido en uno o más ciclones 42 en el primer recipiente del reactor 28 que separa el catalizador usado de la corriente de producto gaseoso de hidrocarburo. Los conductos de gas suministran corrientes gaseosas craqueadas de hidrocarburo separado desde los ciclones 42 hasta una cámara completa colectora 44 para el pase de una corriente de producto craqueado a una primera línea de producto craqueado 46 mediante una boquilla de salida y finalmente en la zona de recuperación de FCC 100 para la recuperación del producto.

Los extremos sumergidos descargan el catalizador de los ciclones 42 en un lecho inferior en el primer recipiente del reactor 28. El catalizador con hidrocarburos adsorbidos o introducidos puede pasar finalmente desde el lecho inferior en una sección de separación 48 a través de los accesos definidos en una pared del recipiente de desacoplamiento 38. El catalizador separado en el recipiente de desacoplamiento 38 puede pasar directamente a la sección de separación 48 mediante un lecho. Un distribuidor de fluidización suministra gas de fluidización inerte, típicamente vapor, a la sección de separación 48. La sección de separación 48 contiene deflectores u otro equipo para promover el contacto entre un gas de separación y el catalizador. El catalizador usado separado abandona la sección de separación 48 del recipiente de desacoplamiento 38 del primer recipiente del reactor 28 separado de los hidrocarburos. Una primera parte del catalizador usado, preferiblemente separado, abandona el recipiente de desacoplamiento 38 del primer recipiente del reactor 28 a través de un conducto de catalizador usado 50 y pasa al recipiente regenerador 30. Una segunda parte del catalizador usado puede recircularse en el conducto de reciclado 52 desde el recipiente de desacoplamiento 38 de nuevo a una base del primer elevador 26 a una tasa regulada por una válvula deslizante para volver a poner en contacto la alimentación sin experimentar regeneración.

El primer elevador 26 puede funcionar a cualquier temperatura adecuada, y típicamente funciona a una temperatura de 150° a 580°C en la salida 36 del elevador. La presión del primer elevador es de 69 a 517 kPa (presión manométrica) (de 10 a 75 psig), pero típicamente menos de 275 kPa (presión manométrica) (40 psig). La relación de catalizador a petróleo, basada en el peso del catalizador y los hidrocarburos de alimentación que entran en el elevador, puede variar hasta 30:1, pero es típicamente entre 4:1 y 10:1. El vapor puede pasarse al primer elevador del reactor 26 y el primer recipiente del reactor 28 a una tasa entre un 2 y un 7% en peso para la producción máxima de gasolina y de un 10 a un 15% en peso para la producción máxima de olefina ligera. El tiempo de residencia promedio de catalizador en el elevador puede ser de menos de 5 segundos.

El catalizador en el primer reactor 22 puede ser un único catalizador o una mezcla de diferentes catalizadores. Habitualmente, el catalizador incluye dos catalizadores, concretamente un primer catalizador FCC, y un segundo catalizador FCC. Dicha mezcla de catalizadores se divulga en, por ejemplo, el documento US 7312370 B2. Generalmente, el primer catalizador FCC puede incluir cualquiera de los catalizadores bien conocidos que se usan en la técnica de FCC. Preferiblemente, el primer catalizador FCC incluye una zeolita de poro grande, tal como una zeolita de tipo Y, un material de alúmina activa, un material aglutinante, incluyendo sílice o alúmina y un relleno inerte tal como caolín.

Típicamente, las zeolitas apropiadas para el primer catalizador FCC tienen un gran tamaño de poro promedio, habitualmente con aberturas de más de 0,7 nm de diámetro eficaz definido por anillos de más de 10, y típicamente 12, miembros. Los componentes de zeolita de poro grande adecuados pueden incluir zeolitas sintéticas tales como zeolitas X e Y, mordenita y faujasita. Una parte del primer catalizador FCC, tal como la parte de zeolita, puede tener cualquier cantidad adecuada de un metal de tierras raras u óxido de metal de tierras raras.

El segundo catalizador FCC puede incluir un catalizador de zeolita de poro medio o más pequeño, tal como se ejemplifica para al menos uno de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48 y otros materiales similares. Otras zeolitas de poro medio o más pequeño adecuadas incluyen ferrierita y erionita. Preferiblemente, el segundo componente tiene la zeolita de poro medio o más pequeño dispersada en una matriz que incluye un material aglutinante tal como sílice o alúmina y un material de relleno inerte tal como caolín. Estos catalizadores pueden tener un contenido de zeolita cristalina de un 10 a un 50% en peso o más y un contenido de material de matriz de un 50 a un 90% en peso. Los catalizadores que contienen al menos un 40% en peso de material de zeolita cristalina son típicos, y pueden usarse aquellos con contenido de zeolita cristalina mayor. Generalmente, las zeolitas de poro medio y más pequeñas se caracterizan por tener un diámetro de abertura de poro eficaz de menos de o

igual a 0,7 nm y anillos de 10 o menos miembros. Preferiblemente, el segundo componente de catalizador FCC es una zeolita MFI que tiene una relación de silicio a aluminio mayor de 15. En una realización ejemplar, la relación de silicio a aluminio puede ser de 15 a 35.

La mezcla de catalizador total en el primer reactor 22 puede contener de un 1 a un 25% en peso del segundo catalizador FCC, incluyendo una zeolita cristalina de poro medio a pequeño, prefiriéndose más de o igual a un 7% en peso del segundo catalizador FCC. Cuando el segundo catalizador FCC contiene un 40% en peso de zeolita cristalina equilibrándose con un material aglutinante, un relleno inerte, tal como caolín y opcionalmente un componente de alúmina activa, la mezcla de catalizador puede contener de un 0,4 a un 10% en peso de la zeolita cristalina de poro medio a pequeño con un contenido preferido de al menos un 2,8% en peso. El primer catalizador FCC puede comprender el agente de equilibrio de la composición de catalizador. La alta concentración de la zeolita de poro medio o más pequeño como el segundo catalizador FCC de la mezcla de catalizador puede mejorar la selectividad para olefinas ligeras. En una realización ejemplar, el segundo catalizador FCC puede ser una zeolita ZSM-5 y la mezcla de catalizador puede incluir de un 0,4 a un 10% en peso de zeolita ZSM-5 excluyendo cualquier otro componente, tal como aglutinante y/o relleno.

El recipiente regenerador 30 está en comunicación descendente con el primer recipiente del reactor 28. En el recipiente regenerador 30, el coque se quema desde la parte de catalizador usado suministrada al recipiente regenerador 30 por contacto con un gas que contiene oxígeno tal como aire para regenerar el catalizador. El conducto de catalizador usado 50 alimenta catalizador usado al recipiente regenerador 30. El catalizador usado del primer recipiente del reactor 28 habitualmente contiene carbono en una cantidad de un 0,2 a un 2% en peso, que está presente en forma de coque. Un gas de combustión que contiene oxígeno, típicamente aire, entra en la cámara inferior 54 del recipiente regenerador 30 a través de un conducto y se distribuye por un distribuidor 56. Según entra el gas de combustión a la cámara inferior 54, entra en contacto con el catalizador usado que entra desde el conducto de catalizador usado 50 y eleva el catalizador a una velocidad superficial de gas de combustión en la cámara inferior 54 de, quizá al menos 1,1 m/s (3,5 pies/s) en condiciones de flujo fluidizado rápido. En una realización, la cámara inferior 54 puede tener una densidad de catalizador de 48 a 320 kg/m³ (de 3 a 20 libras/pies³) y una velocidad de gas superficial de 1,1 a 2,2 m/s (de 3,5 a 7 pies/s). El oxígeno en el gas de combustión entra en contacto con el catalizador usado y quema los depósitos carbonosos del catalizador para regenerar al menos parcialmente el catalizador y generar gas de combustión.

La mezcla de catalizador y gas de combustión en la cámara inferior 54 asciende a través de una sección de transición frustocónica hasta la sección elevadora de transporte de la cámara inferior 54. La mezcla de partículas de catalizador y gas de combustión se descarga desde una parte superior de la sección del elevador en la cámara superior 60. El catalizador completa o parcialmente regenerado sustancialmente puede salir de la parte superior de la sección elevadora de transporte. La descarga se logra a través de un dispositivo de desacoplamiento 58 que separa una mayoría del catalizador regenerado del gas de combustión. El catalizador y el gas salen de forma descendente desde el dispositivo de desacoplamiento 58. La pérdida repentina de impulso y la inversión de flujo descendente causan que una mayoría del catalizador más pesado caiga al lecho de catalizador denso y el gas de combustión más ligero y una parte minoritaria del catalizador aún atrapados en su interior para ascender hacia arriba en la cámara superior 60. Los ciclones 62 separan además el catalizador del gas ascendente y deposita el catalizador a través de extremos sumergidos en un lecho de catalizador denso. El gas de combustión sale de los ciclones 62 a través de un conducto de gas y se recoge en una cámara completa 64 para el pase a una boquilla de salida del recipiente regenerador 30. Las densidades del catalizador en el lecho de catalizador denso se mantienen típicamente dentro de un intervalo de 640 a 960 kg/m³ (de 40 a 60 libras/pies³).

El recipiente regenerador 30 típicamente tiene una temperatura de 594° a 704°C (de 1100° a 1300°F) en la cámara inferior 54 y de 649° a 760°C (de 1200° a 1400°F) en la cámara superior 60. El catalizador regenerado desde el lecho de catalizador denso se transporta a través de la tubería de catalizador regenerado 32 desde el recipiente regenerador 30 de nuevo al primer elevador del reactor 26 a través de la válvula de control donde de nuevo entra en contacto con la primera alimentación en la línea 24 según continúa el proceso de FCC. La primera corriente de producto craqueado en la primera línea de producto craqueado 46 desde el primer reactor 22, relativamente libre de partículas de catalizador e incluyendo el líquido de separación, sale del primer recipiente del reactor 28 a través de una boquilla de salida. La primera corriente de productos craqueados en la línea 46 puede someterse a tratamiento adicional para eliminar las partículas finas de catalizador o para preparar adicionalmente la corriente antes del fraccionamiento. La línea 46 transfiere la primera corriente de productos craqueados a la zona de recuperación de FCC 100, que está en comunicación descendente con la zona FCC 20. La zona de recuperación de FCC 100 típicamente incluye una columna de fraccionamiento principal y una sección de recuperación de gas. La zona de recuperación de FCC puede incluir muchas columnas de fraccionamiento y otro equipo de separación. La zona de recuperación de FCC 100 puede recuperar una corriente de producto de propileno en la línea de propileno 102, una corriente de gasolina en la línea de gasolina 104, una corriente de olefina ligera en la línea de olefina ligera 106 y una corriente de LCO en la línea de LCO 107 entre otras desde la corriente de producto craqueado en la primera línea de producto craqueado 46. La corriente de olefina ligera en la línea de olefina ligera 106 comprende una corriente de alimentación de oligomerización que tiene hidrocarburos C₄ incluyendo olefinas C₄ y quizás que tiene hidrocarburos C₅ incluyendo olefinas C₅.

Una corriente de reciclado de FCC en la línea de reciclado 280 suministra una corriente de reciclado de FCC a la zona FCC 20. La corriente de reciclado de FCC se dirige a una primera línea de reciclado de FCC 202 con la válvula de control 202' en la misma abierta. En un aspecto, la corriente de reciclado de FCC puede dirigirse a una segunda línea de reciclado de FCC 204 opcional con la válvula de control 204' en la misma abierta. La primera línea de reciclado de FCC 202 suministra la primera corriente de reciclado de FCC al primer reactor FCC 22 en un aspecto al elevador 26 a una elevación de encima de la primera alimentación de hidrocarburo en la línea 24. La segunda línea de reciclado de FCC 204 suministra la segunda corriente de reciclado de FCC al segundo reactor FCC 70. Típicamente, ambas válvulas de control 202' y 204' no se abren al mismo tiempo, de modo que la corriente de reciclado de FCC va a través únicamente de una de la primera línea de reciclado de FCC 202 y la segunda línea de reciclado de FCC 204. Sin embargo, se contempla la alimentación a través de ambas.

La segunda corriente de reciclado de FCC puede alimentarse al segundo reactor FCC 70 en la segunda línea de reciclado de FCC 204 mediante el distribuidor de alimentación 72. El segundo reactor FCC 70 puede incluir un segundo elevador 74. La segunda corriente de reciclado de FCC se pone en contacto con el catalizador suministrado al segundo elevador 74 mediante una tubería de retorno de catalizador 76 para producir productos mejorados craqueados. El catalizador puede fluidizarse por gas inerte tal como vapor desde el distribuidor 78. Generalmente, el segundo reactor FCC 70 puede funcionar en condiciones para convertir la segunda corriente de reciclado de FCC en segundos productos craqueados tales como etileno y propileno. Un segundo recipiente del reactor 80 está en comunicación descendente con el segundo elevador 74 para recibir los segundos productos craqueados y el catalizador desde el segundo elevador. La mezcla de los segundos hidrocarburos de producto craqueado gaseosos y catalizador continúa de forma ascendente a través del segundo elevador del reactor 74 y se recibe en el segundo recipiente del reactor 80 en que el catalizador y los segundos productos craqueados gaseosos se separan. Un par de brazos de desacoplamiento pueden descargar de forma tangencial y horizontal la mezcla de gas y catalizador desde una parte superior del segundo elevador del reactor 74 a través de uno o más accesos de salida 82 (únicamente se muestra uno) en el segundo recipiente del reactor 80 que logra la separación parcial de gases del catalizador. El catalizador puede caer a un lecho de catalizador denso dentro del segundo recipiente del reactor 80. Los ciclones 84 en el segundo recipiente del reactor 80 pueden separar además el catalizador de los segundos productos craqueados. Después de ello, puede retirarse una segunda corriente de producto craqueado del segundo reactor FCC 70 a través de una salida en una segunda línea de producto craqueado 86 en comunicación descendente con el segundo elevador del reactor 74. La segunda corriente de producto craqueado en la línea 86 se suministra a la zona de recuperación de FCC 100, preferiblemente por separado de los primeros productos craqueados para experimentar separación y recuperación de etileno y propileno. El catalizador separado puede reciclarse mediante una tubería de catalizador de reciclado 76 desde el segundo recipiente del reactor 80 regulado por una válvula de control de nuevo al segundo elevador del reactor 74 para ponerlo en contacto con la segunda corriente de reciclado de FCC.

En algunas realizaciones, el segundo reactor FCC 70 puede contener una mezcla del primer y el segundo catalizador FCC como se describe anteriormente para el primer reactor FCC 22. En una realización preferida, el segundo reactor FCC 70 puede contener menos de un 20% en peso, preferiblemente menos de un 5% en peso del primer catalizador FCC y al menos un 20% en peso del segundo catalizador FCC. En otra realización preferida, el segundo reactor FCC 70 puede contener únicamente el segundo catalizador FCC, preferiblemente una zeolita ZSM-5.

El segundo reactor FCC 70 está en comunicación descendente con el recipiente regenerador 30 y recibe el catalizador regenerador del mismo en la línea 88. En una realización, el primer reactor FCC 22 y el segundo reactor FCC 70 comparten ambos el mismo recipiente regenerador 30. La línea 90 transporta el catalizador usado desde el segundo recipiente del reactor 80 a la cámara inferior 54 del recipiente regenerador 30. El regenerador de catalizador está en comunicación descendente con el segundo reactor FCC 70 mediante la línea 90.

Puede usarse la misma composición de catalizador en ambos reactores 22, 70. Sin embargo, si se desea una proporción mayor del segundo catalizador FCC de zeolita de poro pequeño a medio en el segundo reactor FCC 70 que el primer catalizador FCC de zeolita de poro grande, el catalizador de remplazo añadido al segundo reactor de FCC 70 puede comprender una proporción mayor del segundo catalizador FCC. Como el segundo catalizador FCC no pierde actividad tan rápidamente como el primer catalizador FCC, debe enviarse menos del segundo inventario de catalizador al regenerador de catalizador 30 en la línea 90 desde el segundo recipiente del reactor 80, pero puede reciclarse más inventario de catalizador al elevador 74 en el conducto de retorno 76 sin regeneración para mantener un alto nivel del segundo catalizador FCC en el segundo reactor 70.

El segundo elevador del reactor 74 puede funcionar en cualquier condición adecuada, tal como una temperatura de 425° a 705°C, preferiblemente una temperatura de 550° a 600°C, y una presión de 140 a 400 kPa, preferiblemente una presión de 170 a 250 kPa. Típicamente, el tiempo de residencia del segundo elevador del reactor 74 puede ser menos de 3 segundos y preferiblemente de 1 segundo. Los elevadores ejemplares y condiciones de funcionamiento se divulgan en, por ejemplo, el documento US 2008/0035527 A1 y el documento US 7261807 B2.

Antes de que los productos craqueados puedan alimentarse a la zona de oligomerización 130, la corriente de olefina ligera en la línea de olefina ligera 106 puede requerir purificación. Muchas impurezas en la corriente de olefina ligera

en la línea de olefina ligera 106 pueden envenenar un catalizador de oligomerización. El dióxido de carbono y el amoníaco pueden atacar a los sitios ácidos en el catalizador. Los compuestos que contienen azufre, oxigenados y nitrilos pueden dañar el catalizador de oligomerización. Los acetilenos y las diolefinas pueden polimerizar y producir gomas en el catalizador o el equipo. Por consiguiente, la corriente de olefina ligera que comprende la corriente de alimentación de oligomerización en la línea de olefina ligera 106 puede purificarse en una zona de purificación 110 opcional.

La corriente de olefina ligera en la línea de olefina ligera 106 puede introducirse en una unidad de extracción de mercaptano 112 opcional para retirar los mercaptanos hasta concentraciones más bajas. En la unidad de extracción de mercaptano 112, la alimentación de olefina ligera puede prelavarse en un recipiente de prelavado opcional que contiene álcali acuoso para convertir cualquier sulfuro de hidrógeno en sal de sulfuro que es soluble en la corriente alcalina acuosa. La corriente de olefina ligera, ahora desprovista de cualquier sulfuro de hidrógeno, se pone en contacto con una corriente de álcali acuoso más concentrada en un recipiente extractor. Los mercaptanos en la corriente de olefina ligera reaccionan con el álcali para producir mercáptidos. Una corriente de olefina ligera extraída con pocos mercaptanos pasa por la parte superior desde la columna de extracción y puede mezclarse con un disolvente que retira COS en la trayectoria hasta un sedimentador de disolvente COS opcional. El COS se retira con el disolvente del fondo del sedimentador, mientras que la corriente de olefina ligera de la parte superior puede alimentarse a un recipiente de lavado de agua opcional para retirar el álcali restante y producir una corriente de olefina ligera reducida en azufre en la línea 114. El álcali rico en mercáptido desde el recipiente extractor recibe una inyección de aire y un catalizador tal como ftalocianina según pasa desde el recipiente extractor hasta un recipiente de oxidación para la regeneración. La oxidación de los mercáptidos en disulfuros usando un catalizador regenera la solución alcalina. Un separador de disulfuro recibe la solución alcalina rica en disulfuro desde el recipiente de oxidación. El separador de disulfuro ventila el exceso de aire y decanta los disulfuros desde la solución alcalina antes de que se drene la solución alcalina regenerada, se lava con aceite para retirar los disulfuros restantes y se devuelve al recipiente extractor. También se contempla la retirada adicional de disulfuros de la corriente alcalina regenerada. Los disulfuros se pasan a través de un filtro de arena y se retiran del proceso. Para más información sobre la extracción de mercaptano, puede hacerse referencia al documento US 7326333 B2.

Para evitar la polimerización y la formación de goma en el reactor de oligomerización que puede inhibir el rendimiento del equipo y el catalizador, se desea minimizar las diolefinas y los acetilenos en la alimentación de olefina ligera en la línea 114. La conversión de diolefina en hidrocarburos de monoolefina puede conseguirse por hidrogenación selectiva de la corriente reducida en azufre con un reactor de hidrogenación selectiva 116 convencional. Puede añadirse hidrógeno a la corriente de olefina ligera purificada en la línea 118.

El catalizador de hidrogenación selectiva puede comprender un material de soporte de alúmina que tiene preferiblemente un área superficial total mayor de 150 m²/g, con la mayoría del volumen de poro total del catalizador proporcionado por poros con diámetros promedio de más de 600 Å, y que contiene depósitos superficiales de un 1,0 a un 25,0% en peso de níquel y de un 0,1 a un 1,0% en peso de azufre tal como se divulga en el documento US 4695560. Pueden generarse esferas que tienen un diámetro entre 0,4 y 6,4 mm (1/64 y 1/4 pulgadas) por goteo de aceite en un sol de alúmina gelificada. El sol de alúmina puede formarse digiriendo metal de aluminio con una solución acuosa de un 12% en peso de cloruro de hidrógeno para producir un sol de cloruro de aluminio. El componente de níquel puede añadirse al catalizador durante la formación de esferas o sumergiendo esferas de alúmina calcinada en una solución acuosa de un compuesto de níquel seguido de secado, calcinado, purga y reducción. Las esferas de alúmina que contienen níquel entonces pueden sulfurarse. También puede usarse un catalizador de paladio como catalizador de hidrogenación selectiva.

El proceso de hidrogenación selectiva se realiza normalmente a condiciones de hidrogenación relativamente suaves. Estas condiciones normalmente producirán hidrocarburos que están presentes como materiales en fase líquida. Los reactivos normalmente se mantendrán a la presión mínima suficiente para mantener los reactivos como hidrocarburos en fase líquida que permiten que el hidrógeno se disuelva en la alimentación de olefina ligera. Una amplia gama de presiones de funcionamiento por lo tanto se extiende desde 276 (40 psig) a 5516 kPa (800 psig) de presión manométrica. Debe emplearse una temperatura relativamente moderada entre 25°C (77°F) y 350°C (662°F). La velocidad espacial por hora del líquido de los reactivos a través del catalizador de hidrogenación selectiva debe estar por encima de 1,0 h⁻¹. Preferiblemente es entre 5,0 y 35,0 h⁻¹. La relación de hidrógeno a hidrocarburos diolefínicos puede mantenerse entre 0,75:1 y 1,8:1. El reactor de hidrogenación es preferiblemente un lecho fijo cilíndrico de catalizador a través del cual se mueven los reactivos en una dirección vertical.

Una corriente de olefina ligera purificada reducida de compuestos que contienen azufre, diolefinas y acetilenos sale del reactor de hidrogenación selectiva 116 en la línea 120. La corriente de olefina ligera reducida opcionalmente en azufre y diolefina en la línea 120 puede introducirse en una unidad de eliminación de nitrilo (NRU) opcional tal como una unidad de lavado de agua 122 para reducir la concentración de oxigenatos y nitrilos en la corriente de olefina ligera en la línea 120. Se introduce agua a la unidad de lavado de agua en la línea 124. Una corriente acuosa rica en oxigenato y nitrilo en la línea 126 abandona la unidad de lavado de agua 122 y puede procesarse adicionalmente. Un secador puede seguir a la unidad de lavado de agua 122. Pueden usarse otros NRU en lugar de la unidad de lavado de agua. Un NRU puede consistir en un grupo de lechos regenerables que adsorben los nitrilos y otros componentes de nitrógeno desde la corriente de olefina ligera reducida en diolefina. Los ejemplos de NRU pueden

encontrarse en los documentos US 4831206, US 5120881 y US 5271835.

Una corriente de alimentación de oligomerización de olefina ligera purificada quizá reducida de compuestos que contienen azufre, diolefinas y/u oxigenatos y nitrilos se proporciona en la línea 128 de corriente de alimentación de oligomerización. La corriente de alimentación de oligomerización de olefina ligera en la línea 128 puede obtenerse de la corriente de producto craqueado en las líneas 46 y/u 86, de modo que puede estar en comunicación descendente con la zona FCC 20. La corriente de alimentación de oligomerización no tiene que obtenerse de una corriente de producto FCC craqueado, sino que puede provenir de otra fuente. El reactor de hidrogenación selectiva 116 está en comunicación ascendente con la línea 128 de la corriente de alimentación de oligomerización. La corriente de alimentación de oligomerización puede comprender hidrocarburos C₄ tales como butenos, es decir olefinas C₄ y butanos. Los butenos incluyen butenos normales e isobuteno. La corriente de alimentación de oligomerización en la línea 128 de la corriente de alimentación de oligomerización puede comprender hidrocarburos C₅ tales como pentenos, es decir olefinas C₅ y pentanos. Los pentenos incluyen pentenos normales e isopentenos. Típicamente, la corriente de alimentación de oligomerización comprenderá de un 20 a un 80% en peso de olefinas y adecuadamente de un 40 a un 75% en peso de olefinas. En un aspecto, de un 55 a un 75% en peso de las olefinas pueden ser butenos y de un 25 a un 45% en peso de las olefinas pueden ser pentenos. Como mucho un 10% en peso, adecuadamente un 20% en peso, típicamente un 25% en peso y más típicamente un 30% en peso de la alimentación de oligomerización puede ser olefinas C₅.

La línea 128 de alimentación de oligomerización alimenta la corriente de alimentación de oligomerización a una zona de oligomerización 130 que puede estar en comunicación descendente con la zona de recuperación de FCC 100. La corriente de alimentación de oligomerización en la línea 128 de alimentación de oligomerización puede mezclarse con las corrientes de reciclado desde la línea 226 o 246 antes de entrar en la zona oligomerización 130 para proporcionar una corriente de alimentación de oligomerización en un conducto de alimentación de oligomerización 132. Una zona del reactor de oligomerización 140 está en comunicación descendente con el conducto de alimentación de oligomerización 132.

En un aspecto, una corriente de retorno de oligomerizado en la línea de retorno de oligomerizado 231 a describirse posteriormente en este documento puede mezclarse con la corriente de alimentación de oligomerización en el conducto de alimentación de oligomerización 132 en una primera línea 133 de alimentación de oligomerización mixta. La corriente de alimentación de oligomerización en la línea 133 puede comprender de un 10 a un 50% en peso de olefinas y adecuadamente de un 25 a un 40% en peso de olefinas si la corriente de retorno de oligomerizado desde la línea de retorno de oligomerizado 231 se mezcla con la corriente de alimentación de oligomerización. Por consiguiente, la corriente de alimentación de oligomerización puede comprender no más de un 38% en peso de buteno y en otro aspecto, la corriente de alimentación de oligomerización puede comprender no más de un 23% en peso de penteno. La corriente de alimentación de oligomerización a la zona de oligomerización 130 en el conducto de alimentación de oligomerización mixta 133 puede comprender al menos un 10% en peso de buteno, al menos un 5% en peso de penteno y preferiblemente no más de un 1% en peso de hexeno. En un aspecto adicional, la corriente de alimentación de oligomerización debe comprender no más de un 0,1% en peso de hexeno y no más de un 0,1% en peso de propileno. Al menos un 40% en peso del buteno en la corriente de alimentación de oligomerización puede ser buteno normal. En un aspecto, puede ser que no más de un 70% en peso de la corriente de alimentación de oligomerización sea buteno normal. Al menos un 40% en peso del penteno en la corriente de alimentación de oligomerización puede ser penteno normal. En un aspecto, no más de un 70% en peso de la corriente de alimentación de oligomerización en el conducto de alimentación de oligomerización mixta 133 puede ser penteno normal.

La zona de reactor de oligomerización 140 comprende un primer reactor de oligomerización 138. El primer reactor de oligomerización puede estar precedido por un lecho protector opcional para retirar los agentes de envenenamiento del catalizador, que no se muestra. El primer reactor de oligomerización 138 contiene el catalizador de oligomerización. Una corriente de alimentación de oligomerización puede precalentarse antes de entrar en el primer reactor de oligomerización 138 en una zona del reactor de oligomerización 140. El primer reactor de oligomerización 138 puede contener un primer lecho de catalizador 142 de catalizador de oligomerización. El primer reactor de oligomerización 138 puede ser un reactor de flujo ascendente para proporcionar un frente de alimentación uniforme a través del lecho de catalizador, pero se contemplan otras disposiciones de flujo. En un aspecto el primer reactor de oligomerización 138 puede contener un lecho o lechos adicionales 144 de catalizador de oligomerización. Las olefinas C₄ en la corriente alimentación de oligomerización se oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerizado que comprende dímeros y trímeros de olefina C₄. Las olefinas C₅ que pueden estar presentes en la corriente de alimentación de oligomerización se oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerizado que comprende dímeros y trímeros de olefina C₅ y se cooligomerizan con olefinas C₄ para generar olefinas C₉. La oligomerización produce otros oligómeros con números de carbono adicionales.

Se ha descubierto que añadir olefinas C₅ a la alimentación al reactor de oligomerización reduce la oligomerización en un material de la gama de destilado más pesado. Esto es contradictorio ya que se puede esperar que las olefinas C₅ más pesadas den lugar a la formación de más material de la gama de destilado. Sin embargo, cuando las olefinas C₅ dimerizan consigo mismas o codimerizan con olefinas C₄, las olefinas C₉ y las olefinas C₁₀ producidas no siguen

oligomerizándose tan rápidamente como las olefinas C₈ producidas a partir de la dimerización de olefina C₄. Por tanto, la cantidad de gasolina neta producida puede aumentarse. Además, las olefinas C₉ y las olefinas C₁₀ resultantes en el producto tienen un valor de octanaje muy elevado.

El efluente de oligomerización desde el primer lecho 142 puede inactivarse opcionalmente con un líquido tal como oligomerizado reciclado antes de entrar en el lecho adicional 144, y/o el efluente de oligomerización del lecho adicional 144 de catalizador de oligomerización también puede inactivarse con un líquido tal como oligomerizado reciclado para evitar la elevación excesiva de la temperatura. El oligomerizado líquido también puede comprender olefinas oligomerizadas que pueden reaccionar con las olefinas C₄ y las olefinas C₅ en la alimentación y otras olefinas oligomerizadas si están presentes, para generar olefinas de la gama de gasóleo. El producto oligomerizado, también conocido como oligomerizado, sale del primer reactor de oligomerización 138 en la línea 146.

En un aspecto, la zona del reactor de oligomerización puede incluir uno o más reactores de oligomerización adicional 150. El efluente de oligomerización puede calentarse y alimentarse al reactor de oligomerización 150 adicional opcional. Se contempla que el primer reactor de oligomerización 138 y el reactor de oligomerización 150 adicional pueden manejarse en un modo de lecho oscilante para tener un reactor desconectado para mantenimiento o la regeneración del catalizador o el remplazo mientras los otros reactores permanecen conectados. En un aspecto, el reactor de oligomerización 150 adicional puede contener un primer lecho 152 de catalizador de oligomerización. El reactor de oligomerización 150 adicional también puede ser un reactor de flujo ascendente para proporcionar un frente de alimentación uniforme a través del lecho de catalizador, pero se contemplan otras disposiciones de flujo. En un aspecto, el reactor de oligomerización 150 adicional puede contener un lecho o lechos 154 adicionales de catalizador de oligomerización. Las olefinas C₄ restantes en la corriente de alimentación de oligomerización se oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerizado que comprende dímeros y trímeros de olefina C₄. Las olefinas C₅ restantes, si están presentes en la corriente de alimentación de oligomerización, se oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerizado que comprende dímeros y trímeros de olefina C₅ y cooligomerizan con las olefinas C₄ para generar olefinas C₉. Más de un 90% en peso de las olefinas C₄ en la corriente de alimentación de oligomerización pueden oligomerizar en la zona del reactor de oligomerización 140. Más de un 90% en peso de las olefinas C₅ en la corriente de alimentación de oligomerización pueden oligomerizar en la zona del reactor de oligomerización 140. Si se usa más de un reactor de oligomerización, la conversión se consigue sobre todos los reactores de oligomerización 138, 150 en la zona del reactor de oligomerización 140.

El efluente de oligomerización del primer lecho 152 puede inactivarse con un líquido tal como oligomerizado reciclado antes de entrar en el lecho adicional 154, y/o el efluente de oligomerización del lecho adicional 154 del catalizador de oligomerización también puede inactivarse con un líquido tal como oligomerizado reciclado para evitar la elevación excesiva de temperatura. El oligomerizado reciclado también puede comprender olefinas oligomerizadas que pueden reaccionar con las olefinas C₄ y las olefinas C₅ en la alimentación y otras olefinas oligomerizadas para aumentar la producción de olefinas de la gama de gasóleo.

Un conducto de oligomerizado 156, en comunicación con la zona del reactor de oligomerización 140, extrae una corriente de oligomerizado de la zona del reactor de oligomerización 140. El conducto de oligomerizado 156 puede estar en comunicación descendente con el primer reactor de oligomerización 138 y el reactor de oligomerización 150 adicional.

La zona del reactor de oligomerización 140 contiene un catalizador de oligomerización. El catalizador de oligomerización comprende un catalizador zeolítico. La zeolita puede comprender entre un 5 y un 95% en peso del catalizador. La zeolita usada es de la siguiente clase: MTT. Los códigos de tres letras para los tipos de estructuras se asignan y mantienen por la International Zeolite Association Structure Commission en el Atlas of Zeolite Framework Types, que está en <http://www.iza-structure.org/databases/>. El catalizador de oligomerización comprende una zeolita con un entramado que tiene una estructura de poro de diez anillos. El catalizador de oligomerización comprende una zeolita que tiene una estructura de poro de diez anillos y comprende una estructura de poro unidimensional. Una estructura de poro unidimensional indica zeolitas que contienen poros que no se cruzan que son sustancialmente paralelos a uno de los ejes del cristal. Los poros se extienden preferiblemente a través del cristal de zeolita. Por tanto, el catalizador de oligomerización comprende una zeolita MTT.

El catalizador de oligomerización puede formarse combinando la zeolita con un aglutinante, y después formando el catalizador en gránulos. Los gránulos pueden tratarse opcionalmente con un reactivo fosfórico para crear una zeolita que tenga un componente de fósforo entre un 0,5 y un 15% en peso del catalizador tratado. El aglutinante se usa para conferir dureza y resistencia al catalizador. Los aglutinantes incluyen alúmina, fosfato de aluminio, sílice, sílice-alúmina, circonia, titania y combinaciones de estos óxidos de metal, y otros óxidos refractarios, y arcillas tales como montmorillonita, caolín, paligorsquita, esmectita y atapulgita. Un aglutinante preferido es un aglutinante basado en aluminio, tal como alúmina, fosfato de aluminio, sílice-alúmina y arcillas.

Uno de los componentes del aglutinante del catalizador utilizado en la presente invención es alúmina. La fuente de alúmina puede ser cualquiera de los diversos óxidos de aluminio hidratados o geles de alúmina tales como alfa-alúmina monohidrato de la estructura de boehmita o pseudoboehmita, alfa-alúmina trihidrato de la estructura de

gibbsita, beta-alúmina trihidrato de la estructura de bayerita, y similares. Una alúmina adecuada está disponible en UOP LLC con la marca Versal. Una alúmina preferida está disponible en Sasol North America Alumina Product Group con la marca Catapal. Este material es una alfa-alúmina monohidrato (seudoboehmita) de pureza extremadamente alta que después de la calcinación a una alta temperatura ha demostrado producir una gamma-alúmina de alta pureza.

Un catalizador de oligomerización adecuado se prepara mezclando volúmenes proporcionados de zeolita y alúmina para conseguir la relación de zeolita a alúmina deseada. En una realización, de un 5 a un 80, típicamente de un 10 a un 60, adecuadamente de un 15 a un 40 y preferiblemente de un 20 a un 30% en peso de zeolita MTT y el polvo de alúmina de equilibrio proporcionará un catalizador con soporte adecuado. También se contempla un soporte de sílice.

Puede añadirse ácido monoprótico tal como ácido nítrico o ácido fórmico a la mezcla en solución acuosa para peptizar la alúmina en el aglutinante. Puede añadirse agua adicional a la mezcla para proporcionar humedad suficiente para constituir una masa con suficiente consistencia a extruir o secar por pulverización. También pueden añadirse auxiliares de extrusión tales como polvos de éter de celulosa. Un auxiliar de extrusión preferido está disponible en The Dow Chemical Company con la marca Methocel.

La pasta o masa puede prepararse en forma de particulados conformados, siendo el método preferido extruir la masa a través de un troquel que tiene aberturas en el mismo de tamaño y forma deseados, después de lo cual la materia extruida se descompone en extruidos de longitud deseada y se secan. Puede emplearse una etapa adicional de calcinación para dar resistencia añadida al extruido. En general, la calcinación se realiza en una corriente de aire a una temperatura de 260°C (500°F) a 815° (1500°F). El catalizador MTT no tiene selectividad para neutralizar los sitios de ácido superficiales tal como con una amina.

Las partículas extruidas pueden tener cualquier forma de sección transversal adecuada, es decir, simétrica o asimétrica, pero muy a menudo tienen una forma de sección transversal simétrica, preferiblemente una forma esférica, cilíndrica o multilobular. El diámetro de sección transversal de las partículas puede ser tan pequeño como 40 µm; sin embargo, es habitualmente de 0,635 mm (0,25 pulgadas) a 12,7 mm (0,5 pulgadas), preferiblemente de 0,79 mm (1/32 pulgadas) a 6,35 mm (0,25 pulgadas) y muy preferiblemente de 0,06 mm (1/24 pulgadas) a 4,23 mm (1/6 pulgadas).

Las condiciones de la reacción de oligomerización en los reactores de oligomerización 138, 150 en la zona del reactor de oligomerización 140 se establecen para mantener los líquidos de reactivo en la fase líquida. Con el reciclado de oligomerizado líquido, son necesarias presiones inferiores para mantener la fase líquida. Las presiones de funcionamiento incluyen entre 2,1 MPa (300 psia) y 10,5 MPa (1520 psia), adecuadamente a una presión entre 2,1 MPa (300 psia) y 6,9 MPa (1000 psia) y preferiblemente a una presión entre 2,8 MPa (400 psia) y 4,1 MPa (600 psia). Pueden ser adecuadas presiones inferiores si la reacción se mantiene en la fase líquida.

Para el catalizador de zeolita, la temperatura de la zona del reactor de oligomerización 140 expresada en términos de una temperatura del lecho máxima está en un intervalo entre 150°C y 300°C. Si se desea un oligomerizado de gasóleo, la temperatura máxima del lecho debe ser entre 200°C y 250°C y preferiblemente entre 215° o 225°C y 245°C o entre 220° y 240°C. La velocidad espacial debe ser entre 0,5 y 5 h⁻¹.

A través del lecho único de catalizador de oligomerización, la reacción exotérmica causará que la temperatura se eleve. Por consiguiente, el reactor de oligomerización debe hacerse funcionar para permitir que la temperatura en la salida esté por encima de 25°C mayor que la temperatura en la entrada.

La zona del reactor de oligomerización 140 con el catalizador de oligomerización puede pasarse a un modo de alta conversión de más de un 95% de conversión de olefinas de alimentación para producir un producto de gasóleo de alta calidad de un producto de gasolina. La conversión de buteno normal puede exceder de un 80%. Adicionalmente, la conversión de penteno normal puede exceder de un 80%.

Se ha descubierto que cuando hay olefinas C₅ presentes en la corriente de alimentación de oligomerización, dimerizan o codimerizan con otras olefinas, pero tienden a mitigar la oligomerización adicional sobre la zeolita con una estructura de poro unidimensional de 10 anillos. La mejor mitigación de la oligomerización adicional se produce cuando las olefinas C₅ comprenden entre un 15 o un 30 y un 70% en peso y preferiblemente entre un 20 o un 40 y un 50 o un 60% en peso de las olefinas en la alimentación de oligomerización. Por consiguiente, la corriente de oligomerizado en el conducto de oligomerizado 156 puede comprender menos de un 80% en peso de hidrocarburos C₉+ cuando hay olefinas C₅ presentes en la alimentación de oligomerización en estas proporciones. Además, dicho oligomerizado puede comprender menos de un 60% en peso de hidrocarburos C₁₂+ cuando hay olefinas C₅ presentes en la alimentación de oligomerización en estas proporciones. Además, el rendimiento neto de gasolina puede ser de al menos un 40% en peso cuando hay olefinas C₅ presentes en la alimentación de oligomerización.

Si se desea gasóleo, sin embargo, la zona de oligomerización con el catalizador de oligomerización puede hacerse funcionar para oligomerizar las olefinas ligeras; es decir, olefinas C₄, en material de la gama de destilado en más de

un 70% en peso de rendimiento por pase a través de la zona de reacción de oligomerización 140. En un aspecto, al menos un 70% en peso de las olefinas en la alimentación de oligomerización se convierten en oligómeros de producto C_9+ que hierven por encima de 150°C (302°F) de punto de corte en un único pase a través de la zona de oligomerización. El oligómero C_{12+} desde la zona de oligomerización que hierve por encima de 200°C (392°F) puede tener un cetanaje de al menos 30 y preferiblemente al menos 40.

La composición del oligomerizado en la línea de oligomerizado 156 puede ser una composición de hidrocarburo olefínico que tiene olefinas C_8 . La composición de hidrocarburo olefínico puede incluir gasolina. En una realización, la composición puede ser moderada en olefinas disustituidas de tipo 2 y elevada en olefinas trisustituidas de tipo 4. En un aspecto, la composición del oligomerizado puede tener una relación de olefinas C_8 disustituidas de tipo 2 a olefinas C_8 monosustituidas de tipo 1 de más de 2. En un aspecto adicional, una fracción de olefinas C_8 disustituidas de tipo 2 en las olefinas C_8 totales en el oligomerizado puede ser de no menos de 7 y menos de un 18% en peso. En un aspecto incluso adicional, una fracción de olefinas C_8 trisustituidas de tipo 4 en las olefinas C_8 totales puede ser de no menos de un 40% en peso. En un aspecto adicional más, una ramificación promedio por molécula de hidrocarburo C_8 en el oligomerizado puede ser de menos de 2. El oligomerizado puede tener un cetanaje de más de 30 y preferiblemente más de 40. El oligomerizado puede tener una densidad de menos de $0,83\text{ kg/m}^3$, preferiblemente menos de $0,81\text{ kg/m}^3$, menos de 20 ppmw de azufre o menos de un 1% en volumen de aromáticos. El oligomerizado puede tener una relación de penteno trimetilico a las olefinas C_8 totales de no más de 50 y preferiblemente no más de 40.

Una zona de recuperación de oligomerización 200 está en comunicación descendente con la zona de oligomerización 130 y el conducto de oligomerizado 156. El conducto de oligomerizado 156 retira la corriente de oligomerizado de la zona de oligomerización 130.

La zona de recuperación de oligomerización 200 puede incluir una columna desbutanizadora 210 que separa la corriente de oligomerizado entre vapor y líquido en una primera corriente ligera de la parte de arriba de oligomerizado vaporosa que comprende olefinas C_4 e hidrocarburos en una primera línea de la parte de arriba 212 y una primera corriente del fondo de oligomerizado líquida que comprende olefinas C_5+ e hidrocarburos en una primera línea del fondo 214. Cuando se desea la producción máxima de destilado, para obtener un producto de gasóleo o para volver a craquear el gasóleo en la zona FCC 20 para generar más propileno, la presión en la parte de arriba en la columna desbutanizadora 210 puede ser entre 300 y 350 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 250° y 300°C . Cuando se desea la producción máxima de gasolina, la presión en la parte de arriba en la columna desbutanizadora 210 puede ser entre 525 y 575 kPa (presión manométrica) y la temperatura en el fondo puede ser entre 90° y 140°C . La primera corriente ligera de la parte de arriba de oligomerizado vaporosa que comprende hidrocarburos C_4 puede rechazarse del proceso y someterse a procesamiento adicional para recuperar los componentes útiles.

Se desea mantener la fase líquida en los reactores de oligomerización. Típicamente se consigue saturando las olefinas del producto y reciclándolas al reactor de oligomerización como un líquido. Sin embargo, si se está reciclado el producto olefínico a la zona FCC 20 o la zona de oligomerización 130, las olefinas saturantes inactivarían la alimentación de reciclado. La zona de oligomerización 130 además puede oligomerizar únicamente el reciclado olefínico y la zona FCC 20 prefiere alimentación olefínica para craquearla adicionalmente para formar propileno.

La fase líquida puede mantenerse en la zona de oligomerización 130 incorporando en la alimentación una corriente C_5 de la zona de recuperación de oligomerización 200. La zona de recuperación de oligomerización 200 puede incluir una columna despentanizadora 220 a la que puede alimentarse la primera corriente del fondo de oligomerizado líquida que comprende hidrocarburos C_5+ en la línea 214. La columna despentanizadora 220 puede separar la primera corriente del fondo de oligomerizado líquida entre vapor y líquido en una corriente intermedia que comprende olefinas C_5 e hidrocarburos en una línea intermedia 222 y una corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida que comprende olefinas C_6+ en una línea de producto del fondo 224. Cuando se desea la producción máxima de destilado, para obtener producto de gasóleo o para volver a craquear el gasóleo en la zona FCC 20 para generar más propileno, la presión de la parte de arriba en la columna despentanizadora 220 puede ser entre 10 y 60 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 225° y 275°C . Cuando se desea la producción máxima de gasolina, la presión en la parte de arriba en la columna despentanizadora 220 puede ser entre 250 y 300 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 150° y 200°C .

La corriente intermedia en la línea intermedia 222 puede comprender al menos un 30% en peso y adecuadamente al menos un 40% en peso de hidrocarburos C_5 que entonces pueden actuar como disolvente en la zona del reactor de oligomerización 140 para mantener la fase líquida en la misma. La corriente intermedia de la parte de arriba que comprende hidrocarburos C_5 debe tener menos de un 10% en peso de hidrocarburos C_4 o C_6 y preferiblemente menos de un 1% en peso de hidrocarburos C_4 o C_6 .

La corriente intermedia puede condensarse y reciclarse a la zona de oligomerización 130 como una primera corriente de reciclado intermedia en una línea de reciclado intermedia 226 para mantener la fase líquida en los reactores de oligomerización 138, 150 que funcionan en la zona de oligomerización 130. La corriente de la parte de arriba C_5 puede comprender olefinas C_5 que pueden oligomerizarse en la zona de oligomerización. La presencia de

hidrocarburo C₅ en la zona de oligomerización mantiene los reactores de oligomerización en condiciones de fase líquida. Los pentanos se separan fácilmente del producto olefínico más pesado tal como en la columna despentanizadora 220. El pentano reciclado a la zona de oligomerización también diluye las olefinas de alimentación para ayudar a limitar la elevación de la temperatura dentro del reactor debido a la exotermia de la reacción.

Se ha descubierto que el sulfuro de dimetilo hierve con los hidrocarburos C₅ y desactiva la zeolita estructurada de poro de 10 anillos unidimensional que puede ser el catalizador de oligomerización. La unidad de extracción de mercaptano 112 no retira suficiente sulfuro de dimetilo para evitar la desactivación del catalizador de oligomerización. Por consiguiente, el reciclado de los hidrocarburos C₅ a la zona del reactor de oligomerización 140 con el catalizador de oligomerización debe evitarse manteniendo la válvula 226' cerrada salvo que el sulfuro de dimetilo pueda retirarse satisfactoriamente de la corriente de oligomerizado o que el catalizador de oligomerización no sea una zeolita estructurada de poro de 10 anillos unidimensional.

En un aspecto, la corriente intermedia en la línea intermedia 222 que comprende hidrocarburos C₅ puede separarse en una corriente de purga en la línea de purga 228 y la primera corriente de reciclado intermedia que comprende hidrocarburos C₅ en la primera línea de reciclado intermedia 226. En un aspecto, la primera corriente de reciclado intermedia en la primera línea de reciclado intermedia 226 recogida de la corriente intermedia en la línea intermedia 222 se recicla a la zona de oligomerización 130 posterior del reactor de hidrogenación selectiva 116. La corriente intermedia en la línea intermedia 222 y la primera corriente de reciclado intermedia en la línea de reciclado intermedia 226 debe entenderse como las corrientes de la parte de arriba condensadas. La corriente de reciclado intermedia que comprende hidrocarburos C₅ puede reciclarse a la zona de oligomerización 130 a un caudal en masa que es al menos tan grande como y adecuadamente no mayor de tres veces el caudal en masa de la corriente de alimentación de oligomerización en la línea de alimentación de oligomerización 128 alimentada a dicha zona de oligomerización 130 estando ausente la adición de cualquier corriente de reciclado tal como en la línea 246 a explicar posteriormente en este documento. La tasa de reciclado puede ajustarse según lo necesario para mantener la fase líquida en los reactores de oligomerización y para controlar la elevación de la temperatura y para maximizar la selectividad para productos oligoméricos de la gama de gasolina.

La corriente de purga que comprende hidrocarburos C₅ recogidos de la corriente intermedia puede purgarse del proceso en la línea 228 para evitar la acumulación de C₅ en el proceso. La corriente de purga que comprende hidrocarburos C₅ en la línea 228 puede someterse a procesamiento adicional para recuperar componentes útiles o para mezclarse en la combinación de gasolina.

Pueden recogerse tres corrientes de la corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224. Una corriente de producto de oligomerizado de reciclado que comprende olefinas C₆₊ en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 puede recogerse de la corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224. La corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224 puede tener la misma composición que se describe para las olefinas C₈ del oligomerizado en la línea de oligomerizado 156. La corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224 puede tener más de un 10% en peso de isoolefinas C₁₀. El flujo a través de la línea de reciclado 230 puede regularse por la válvula de control 230'. En otro aspecto, una corriente de alimentación del separador de destilado en la línea de alimentación de destilado 232 puede recogerse de la corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224. El flujo a través de la línea de alimentación de destilado 232 puede regularse por la válvula de control 232'. En un aspecto adicional, la corriente de producto de oligomerizado de gasolina en una línea de producto de oligomerizado de gasolina 250 puede recogerse de la corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224. El flujo a través de la línea de producto de oligomerizado de gasolina 250 puede regularse por la válvula de control 250'. El flujo a través de la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230, la línea de alimentación de destilado 232 y la línea de producto de oligomerizado de gasolina 250 puede regularse por las válvulas de control 230', 232' y 250', respectivamente, de modo que el flujo a través de cada línea pueda cortarse o permitirse independientemente de las otras líneas.

En una realización diseñada para reforzar la producción de oligomerizado más pesado y mantener las condiciones en fase líquida en la zona del reactor de oligomerización 140, una corriente de retorno de oligomerizado en la línea de retorno de oligomerizado 231 puede recogerse de la corriente de producto de oligomerizado de reciclado que comprende olefinas C₆₊ en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 y reciclarse a la zona del reactor de oligomerización 140 que comprende el catalizador de oligomerización. En este caso, se abre una válvula de control 231' en la línea de retorno de oligomerizado 231, de modo que el producto de oligomerizado de reciclado se recicla a la zona del reactor de oligomerización 140 en la zona de oligomerización 130. El catalizador de oligomerización es resistente al exceso de oligomerización de olefinas más pesadas, de modo que el reciclado de olefinas más pesadas al catalizador de oligomerización no producirá un exceso de oligomerización en olefinas más pesadas que el gasóleo. La corriente de producto de oligomerizado de reciclado que comprende olefinas C₆₊ sirve para mantener la fase líquida en la zona del reactor de oligomerización 140 y proporciona olefinas que pueden oligomerizar en olefinas más pesadas de la gama de gasóleo. En esta realización, la zona de oligomerización 130 está en comunicación descendente con la primera línea del fondo 214 de la columna desbutanizadora 210 y la línea de producto del fondo 224 de la columna despentanizadora 220. En un aspecto adicional, la línea de producto de

oligomerizado de reciclado 230 y la línea de retorno de oligomerizado 231 están en comunicación descendente con la zona de oligomerización 130. Por consiguiente, la zona de oligomerización 130 está en comunicación ascendente y descendente con la primera línea del fondo 214, la línea de producto del fondo 224, la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 y la línea de retorno de oligomerizado 231.

La concentración de sulfuro de dimetilo en la corriente de retorno de oligomerizado en la línea de retorno de oligomerizado 231 no debe ser de más de 5 wppm de azufre como sulfuro de dimetilo. Por consiguiente, si la corriente de producto de oligomerizado de reciclado en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 se recoge de la corriente de producto del fondo de oligomerizado que comprende olefinas C_6+ en la línea de producto del fondo 224 a reciclar en la zona del reactor de oligomerización 140, debe comprender no más de 5 wppm de azufre como sulfuro de dimetilo. Por consiguiente, la zona de recuperación de oligomerización 200 debe hacerse funcionar para producir una corriente de producto del fondo de oligomerizado que tenga no más de 5 wppm de azufre como sulfuro de dimetilo y/o menos de un 1% en peso de hidrocarburos C_5 .

Si una refinería desea generar propileno adicional en la unidad FCC, puede usarse una realización en que una corriente de oligomerizado de reciclado FCC recogida de la corriente de producto de oligomerizado de reciclado en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 de la corriente de producto del fondo de oligomerizado que comprende olefinas C_6+ en la línea de producto del fondo 224 puede reciclarse a la línea de reciclado FCC 280. Una línea de oligomerizado de reciclado FCC 233 puede recoger una corriente de oligomerizado de reciclado FCC de la corriente de oligomerizado de reciclado en la línea de oligomerizado de reciclado 230 y directo a la zona FCC 20 a través de la línea de reciclado FCC 280. La línea de oligomerizado de reciclado FCC 233 comunica la línea de oligomerizado de reciclado con la línea de reciclado FCC 280 y la zona de reacción FCC 20. Una válvula de control 233' en la línea de oligomerizado de reciclado FCC 233 puede abrirse si se desea producto de oligomerizado de reciclado en la zona FCC 20. La línea de reciclado FCC 280 transportará la corriente de oligomerizado de reciclado FCC como la alimentación a la zona FCC 20. En un aspecto, la corriente de producto de oligomerizado de reciclado en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 está en comunicación descendente con la zona de recuperación FCC 200. En un aspecto adicional, la línea de oligomerizado de reciclado FCC 233 está en comunicación descendente con la zona de oligomerización 130. Por tanto, en un aspecto, la zona de reacción FCC 20 está en comunicación ascendente y descendente con la zona de oligomerización 130 y/o la zona de recuperación FCC 100. En un aspecto adicional más, la línea de oligomerizado de reciclado FCC 233 y la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230 están en comunicación ascendente con la zona de reacción FCC 20 para reciclar el oligomerizado para el craqueo catalítico en lecho fluido en propileno u otras olefinas ligeras. Una o ambas válvulas 231' y 233' pueden abrirse o cerrarse dependiendo del deseo de la refinería para el reciclado a la zona de oligomerización 130 o la zona FCC 20, respectivamente.

La zona de recuperación de oligomerización 200 también puede incluir una columna separadora de destilado 240 a la que puede alimentarse la corriente de alimentación de oligomerizado del separador de destilado que comprende hidrocarburos C_6+ de oligomerizado en la línea de alimentación de destilado 232 recogida de la corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea 224 para separación adicional. La columna separadora de destilado 240 está en comunicación descendente con la primera línea del fondo 214 de la columna desbutanizadora 210 y la línea de producto del fondo 224 de la columna despentanizadora 220.

La columna separadora de destilado 240 separa la corriente de alimentación de oligomerizado de separador de destilado en una corriente de la parte de arriba de gasolina en una línea de la parte de arriba 242 que comprende olefinas C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} y/o C_{11} y una corriente de destilado del fondo que comprende olefinas C_8+ , C_9+ , $C_{10}+$, $C_{11}+$ o $C_{12}+$ en una línea del fondo de gasóleo 244. Cuando se desea la producción máxima de destilado, para obtener un producto de gasóleo o para volver a craquear el gasóleo en la zona FCC 20 para generar más propileno, la presión de la parte de arriba en la columna separadora de destilado 240 puede ser entre 10 y 60 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 225° y 275°C. Cuando se desea la producción máxima de gasolina, la presión de la parte de arriba en la columna separadora de destilado 240 puede ser entre 10 y 60 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 190° y 250°C. La temperatura del fondo puede ajustarse entre 175° y 275°C para ajustar el producto del fondo entre un corte de olefina C_9+ y un corte de olefina $C_{12}+$ basándose en la pesadez del corte de gasóleo deseado por la refinería. La corriente de la parte de arriba de gasolina en la línea de la parte de arriba de gasolina 242 puede tener la misma composición que se describe para las olefinas C_8 del oligomerizado en la línea de oligomerizado 156. La corriente de los fondos de gasóleo en la línea de los fondos de gasóleo 244 puede tener más de un 30% en peso de isoolefinas C_9+ .

Para las refinerías que están interesadas en la producción de destilado en un tiempo particular, la corriente de la parte de arriba de gasolina que comprende olefinas C_8 en la línea de la parte de arriba de gasolina 242 de la columna separadora de destilado puede reciclarse a la zona de oligomerización 130 para aumentar la producción de destilado. Por ejemplo, puede recogerse una corriente de reciclado de la parte de arriba de gasolina en la línea de reciclado de la parte de arriba de gasolina 246 de la corriente de la parte de arriba de gasolina en la línea de la parte de arriba de gasolina 242 y mezclarse con la corriente de alimentación de oligomerización reciente en la línea de alimentación de oligomerización 128. Puede usarse una válvula de control 246' para cortar completamente el flujo a través de la línea de reciclado de la parte de arriba de gasolina 246 o permitir el flujo parcial o completo a través de la misma. La línea de reciclado de la parte de arriba de gasolina 246 puede estar en comunicación descendente con

la zona de recuperación de oligomerización 200 para generar material de la gama de gasóleo.

Preferiblemente, la corriente de gasolina de reciclado de gasolina en la línea 246, que puede recogerse de la parte de arriba de la gasolina en la línea 242, puede reciclarse a los reactores de oligomerización, 138 y 150 de la zona del reactor de oligomerización 140 con catalizador de oligomerización. La corriente de la parte de arriba de gasolina puede comprender olefinas C₆-C₁₁ y preferiblemente olefinas C₇-C₉ y muy preferiblemente olefinas C₈ que pueden oligomerizar con olefinas C₄-C₅ en la corriente de alimentación de oligomerización en la zona de oligomerización 130 en material de la gama de gasóleo que comprende producto de gasóleo C₁₀-C₁₆. Las olefinas C₄ continúan oligomerizando con olefinas C₄ y olefinas C₅ si están presentes en la alimentación.

El catalizador de oligomerización, que es la zeolita MTT estructurada de poro de 10 anillos unidimensional, convierte una fracción significativa de las olefinas de la gama de gasolina, tales como olefinas C₈, en material de destilado oligomerizándolas con olefinas de alimentación, tales como olefinas C₄ y/o C₅. Adicionalmente, la presencia de las olefinas de la gama de gasolina también estimula la oligomerización de las olefinas de alimentación entre sí sobre el catalizador de zeolita. Sorprendentemente, la conversión de isobuteno es inferior a la conversión de buteno normal a elevada conversión de buteno global tal como más de un 90% de conversión de olefina C₄. Cuando se recicla la gasolina desde la línea de la parte de arriba de gasolina 242 a la zona del reactor de oligomerización 140 para la oligomerización sobre zeolita estructurada de poro de 10 anillos unidimensional, el oligomerizado de la zona de oligomerización en la línea de oligomerizado 156 puede comprender más de un 30% en peso de olefinas C₉+. En estas circunstancias, el oligomerizado de la zona del reactor de oligomerización en la línea de oligomerizado 156 puede comprender más de un 50% en peso o incluso más de un 60% en peso de olefinas C₉+

En un aspecto, la corriente de la parte de arriba de gasolina en la línea de la parte de arriba de gasolina 242 puede recuperarse como producto en la línea de gasolina de producto 248 en comunicación descendente con la zona de recuperación 200. Puede usarse una válvula de control 248' para cortar completamente el flujo a través de la línea de producto de gasolina 248 o permitir el flujo parcial o completo a través de la misma. La corriente de producto de gasolina puede someterse a procesamiento adicional para recuperar los componentes útiles o mezclarlos en la combinación de gasolina. La línea de producto de gasolina 248 puede estar en comunicación ascendente con el tanque de gasolina 252 o una línea de mezcla de gasolina de una combinación de gasolina. En este aspecto, la línea de la parte de arriba 242 de la columna separadora de destilado puede estar en comunicación anterior con el tanque de gasolina 252 o la línea de mezcla de gasolina.

En una realización, la corriente del fondo de gasóleo en una línea del fondo de gasóleo 244 puede reciclarse a la zona FCC 20 en la línea de reciclado FCC 280 mediante una línea de gasóleo de reciclado 260 en comunicación descendente con la zona de recuperación de oligomerización 200 a craquear en producto de propileno en la zona FCC. Una corriente del fondo de gasóleo de reciclado en la línea de gasóleo de reciclado 260 recogida de la corriente del fondo de gasóleo en la línea 244 puede enviarse a la línea de reciclado FCC 280. La corriente del fondo de gasóleo puede comprender olefinas C₉+, C₁₀+, C₁₁+ o C₁₂+ que pueden craquear en propileno. Puede usarse una válvula de control 260' para cortar completamente el flujo a través de la línea de gasóleo de reciclado 260 o permitir el flujo parcial o completo a través de la misma. En esta realización, la zona FCC 20 está en comunicación descendente con la columna separadora de destilado 240 y particularmente la línea del fondo de gasóleo 244.

Si la zona FCC 20 comprende un único elevador del reactor 26, el primer elevador del reactor 26 puede estar en comunicación descendente con la línea de alimentación de hidrocarburo 24 y la línea del fondo de gasóleo 244 de la columna separadora de destilado 240. Si la zona FCC 20 comprende el primer elevador del reactor 26 y un segundo elevador 74, el primer elevador del reactor 26 puede estar en comunicación descendente con la línea de alimentación de hidrocarburo 24 y el segundo elevador del reactor 74 puede estar en comunicación descendente con la línea del fondo 244 de la columna separadora de destilado 240.

Se descubrió el oligomerizado de C₆+ y el oligomerizado de destilado sometido a FCC se convierte mejor sobre una mezcla de zeolita de poro medio o más pequeño mezclada con una zeolita de poro grande tal como zeolita Y como se explica previamente con respecto a la zona FCC 20. Adicionalmente, el oligomerizado producido sobre el catalizador de oligomerización en la zona del reactor de oligomerización 140 proporciona una excelente alimentación a la zona FCC que puede craquearse para producir cantidades mayores de propileno.

En un aspecto, la corriente del fondo de gasóleo puede recuperarse como producto en una línea de producto de gasóleo 262 en comunicación descendente con la zona de recuperación de oligomerización 200. La línea de producto de gasóleo en la línea 262 se recoge de la corriente del fondo de gasóleo en la línea del fondo de gasóleo 244. Puede usarse una válvula de control 262' para cortar completamente el flujo a través de la línea de producto de gasóleo 262 o permitir el flujo parcial o completo a través de la misma. La corriente de producto de gasóleo puede someterse a procesamiento adicional para recuperar componentes útiles o mezclarse en la combinación de gasóleo. La línea de producto de gasóleo 262 puede estar en comunicación ascendente con un tanque de gasóleo 264 o una línea de mezcla de gasóleo de una combinación de gasóleo. Adicionalmente, también puede mezclarse LCO de la línea de LCO 107 con gasóleo en la línea de producto de gasóleo 262.

La figura 2 representa una realización alternativa de la zona de recuperación de oligomerización 200. Los elementos

de la figura 2 con la misma configuración que la figura 1 tendrán el mismo número de referencia que en la figura 1. Los elementos en la figura 2 que tienen una configuración diferente como el elemento correspondiente en la figura 1 tendrán el mismo número de referencia, pero denominado con un sufijo "a". La configuración y el funcionamiento de la realización de la figura 2 es esencialmente igual que en la figura 1 con las excepciones indicadas a continuación.

En la figura 2, la zona de recuperación de oligomerización 200a comprende una columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a en comunicación descendente con la zona de oligomerización 130. La corriente de oligomerizado en la línea de oligomerizado 156 se alimenta a una entrada 181 a la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a que separa la corriente de oligomerizado entre vapor y líquido en una primera corriente ligera de la parte de arriba de oligomerizado vaporosa en una primera línea de la parte de arriba 212 que comprende hidrocarburos C₄, una corriente lateral intermedia en la línea intermedia 214a que comprende hidrocarburos C₅ y una corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida que comprende olefinas C₆+ en una línea de producto del fondo 224a. La corriente lateral intermedia puede recogerse de una salida lateral 215 de la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a. La corriente intermedia puede ser un líquido recogido en una placa en la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a.

La columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a alimenta la corriente lateral intermedia desde la salida lateral 215 de la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a a una columna de separación lateral 220a para separar la corriente lateral intermedia en una segunda corriente de la parte de arriba en la segunda línea de la parte de arriba 221 que comprende hidrocarburos C₄- y una segunda corriente del fondo en una segunda línea del fondo 228a que comprende hidrocarburos C₅. La columna de separación lateral 220a puede estar en comunicación descendente con la salida lateral 215 de la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a. La segunda corriente de la parte de arriba 221 se alimenta a la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a en una entrada lateral 223. Por consiguiente, la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a está en comunicación descendente con la línea de la parte de arriba 221 desde la columna de separación lateral 220a. Por tanto, en un aspecto, la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a está en comunicación ascendente y descendente con la columna de separación lateral 220a.

La entrada de alimentación 181 a la columna desbutanizadora de fraccionamiento puede estar a una elevación inferior que una entrada lateral 223 desde la línea de la parte de arriba 221 desde el separador lateral 220a. Adicionalmente, la entrada lateral 223 desde la línea de la parte de arriba 221 desde el separador lateral 220a puede estar a una elevación mayor que la salida lateral 215. Finalmente, la salida lateral 215 puede estar a una elevación mayor en la columna desbutanizadora 210a que la entrada de alimentación 181.

Cuando se desea una producción máxima de destilado, para obtener producto de gasóleo o para volver a craquear el gasóleo en la zona FCC 20 para generar más propileno, la presión de la parte de arriba en la columna desbutanizadora 210a puede ser entre 350 y 400 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 270° y 320°C. Cuando se desea una producción máxima de gasolina, la presión de la parte de arriba en la columna desbutanizadora 210a puede ser entre 350 y 400 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 170° y 220°C. La columna de separación lateral 220a puede tener una presión de la parte de arriba entre 400 y 450 kPa y una temperatura del fondo entre 60° y 115°C en ambos modos.

Una o ambas de la corriente ligera de la parte de arriba de oligomerizado vaporosa en la primera línea de la parte de arriba 212 que comprende hidrocarburos C₄ y la segunda corriente del fondo en la segunda línea del fondo 228a que comprende hidrocarburos C₅ pueden purgarse del proceso.

Puede usarse una corriente que comprende hidrocarburos C₅ para mantener la zona de oligomerización 130 en fase líquida y proporcionar olefinas C₅ adicionales para la oligomerización. Puede recogerse una corriente intermedia que comprende hidrocarburos C₅ en la línea intermedia 222a de la corriente lateral intermedia en la línea 214a antes de fraccionarla adicionalmente, tal como en el separador lateral 220a y reciclarse a la zona de oligomerización 130 a través de una válvula de control abierta 222a' en la misma. Recoger una corriente de hidrocarburos C₅ de la corriente lateral intermedia retira una gran cantidad de material de la columna de separación lateral 220a sin requerir que se recaliente adicionalmente o se condense, disminuyendo por tanto su capacidad y el gasto de funcionamiento. Por consiguiente, la zona de oligomerización 130 está en comunicación descendente con dicha salida lateral 215.

Una corriente de oligomerizado de ciclado que comprende olefinas C₆+ puede usarse para mantener la zona de oligomerización 130 en fase líquida y proporcionar olefinas adicionales para la oligomerización. Una corriente de producto de oligomerizado de reciclado puede recogerse en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230a a través de la válvula de control abierta 230a' desde la corriente de producto del fondo de oligomerizado líquida en la línea de producto del fondo 224a que comprende olefinas C₆+. Puede recogerse una corriente de retorno de oligomerizado en la línea de retorno de oligomerizado 231 a través de la válvula de control abierta 231' desde la corriente de producto de oligomerizado de reciclado en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230a y reciclarse a la zona de oligomerización 130. La zona de oligomerización 130 puede estar, por lo tanto, en comunicación descendente con la línea de producto del fondo 224a de la columna de fraccionamiento. La corriente de retorno de oligomerizado en la línea de retorno de oligomerizado 231 puede reciclarse a la zona del reactor de oligomerización 140 que tiene el catalizador de oligomerización.

El producto oligomérico de destilado puede reciclarse a la unidad FCC para general más propileno. Puede recogerse una corriente de oligomerizado de reciclado FCC en la línea de oligomerizado de reciclado FCC 233 de la corriente de producto de oligomerizado de reciclado en la línea de producto de oligomerizado de reciclado 230a y enviarse a través de la válvula abierta 233' a la zona FCC 20 en la línea de reciclado FCC 280. Por consiguiente, la zona FCC puede estar en comunicación posterior con la línea de producto del fondo 224a de la columna desbutanizadora de fraccionamiento. Por tanto, en un aspecto, la zona FCC 20 puede estar en comunicación ascendente y descendente con la zona de oligomerización 130 y/o la columna desbutanizadora 210a.

Si la corriente de producto del fondo de oligomerizado tiene una composición adecuada, puede recogerse como producto de gasolina en la línea 250a a través de la válvula de control 250a hasta una combinación de gasolina que puede comprender un tanque de gasolina 252 o una línea de mezcla de gasolina. Por consiguiente, el tanque de gasolina 252 o la línea de mezcla de gasolina puede estar en comunicación descendente con una línea de producto del fondo de oligomerizado 224a de dicha columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a.

Si se proporciona suficiente gasóleo en la línea de producto del fondo 224a, la gasolina debe separarse del gasóleo. Puede recogerse una corriente de alimentación del separador de destilado de la corriente de producto del fondo de oligomerizado en la línea de producto del fondo 224a en la línea 232a a través de la válvula de control abierta 232a' a una columna separadora de destilado 240. La columna separadora de destilado 240 puede separar la corriente de alimentación del separador de destilado en una corriente de gasolina 242 y una corriente de destilado 244 como se describe previamente con respecto a la figura 1. Por consiguiente, la columna separadora de destilado 240 está en comunicación descendente con una línea de producto del fondo de dicha columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a.

En la realización de la figura 2, cuando se desea una producción máxima de destilado, para obtener producto de gasóleo o para volver a craquear el gasóleo en la zona FCC 20 para generar más propileno, la presión de la parte de arriba en la columna separadora de destilado 240 puede ser entre 150 y 200 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 250° y 300°C. Cuando se desea una producción máxima de gasolina, la presión de la parte de arriba en la columna desbutanizadora 210 puede ser entre 150 y 200 kPa (presión manométrica) y la temperatura del fondo puede ser entre 210° y 260°C.

La invención se ilustrará adicionalmente ahora por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

La alimentación 1 de la tabla 2 se puso en contacto con cuatro catalizadores para determinar su eficacia en la oligomerización de butenos.

Tabla 2

Componente	Fracción, % en peso
propileno	0,1
Iso-C ₄	70,04
isobutileno	7,7
1-buteno	5,7
2-buteno (cis y trans)	16,28
3-metil-1-buteno	0,16
acetona	0,02
Total	100

El catalizador A es un catalizador MTT adquirido de Zeolyst que tiene un código de producto Z2K019E y extruido con alúmina para que sea zeolita al 25% en peso. Del polvo de zeolita MTT, se combinaron 53,7 gramos con 2,0 gramos de Methocel y 208,3 gramos de boehmita Catapal B. Estos polvos se mezclaron en una moleta antes de añadir una mezcla de 18,2 g de HNO₃ y 133 gramos de agua destilada a los polvos. La composición se mezcló minuciosamente en la moleta para lograr una masa extruible de LOI al 52%. La masa entonces se extruyó a través de una placa troqueladora para formar extruidos cilíndricos que tienen un diámetro de 3,18 mm. Los extruidos entonces se secaron al aire y se calcinaron a una temperatura de 550°C. El catalizador MTT no tenía selectividad para neutralizar los sitios de ácido superficiales tal como con una amina.

El catalizador B es un catalizador SPA disponible en el mercado en UOP LLC.

El catalizador C es un catalizador MTW con una relación de sílice a alúmina de 36:1. Del polvo de zeolita MTW preparado de acuerdo con el contenido del documento US 7525008 B2, se combinaron 26,4 gramos con y 135,1 gramos de boehmita Versal 251. Estos polvos se mezclaron en una moleta antes de añadir una mezcla de

15,2 gramos de ácido nítrico y 65 gramos de agua destilada a los polvos. La composición se mezcló minuciosamente en la moleta para lograr una masa extruible de LOI al 48%. La masa entonces se extruyó a través de una placa troqueladora para forma extruidos cilíndricos que tienen un diámetro de 0,79 mm (1/32"). Los extruidos entonces se secaron al aire y se calcinaron a una temperatura de 550°C.

El catalizador D es un catalizador MFI adquirido de Zeolyst que tiene un código de producto de CBV-8014 que tiene una relación de sílice a alúmina de 80:1 y se extruyó con alúmina a zeolita al 25% en peso. De polvo de zeolita MFI-80, se combinaron 53,8 gramos con 205,5 gramos de boehmita Catapal B y 2 gramos de Methocel. Estos polvos se mezclaron en una moleta antes de añadir una mezcla de 12,1 gramos de ácido nítrico y 115,7 gramos de agua destilada a los polvos. La composición se mezcló minuciosamente en la moleta, entonces se añadieron 40 gramos adicionales de agua para lograr una masa extruible de LOI al 53%. La masa entonces se extruyó a través de una placa troqueladora para formar extruidos cilíndricos que tienen un diámetro de 3,18 mm. Los extruidos entonces se secaron al aire y se calcinaron a una temperatura de 550°C.

Los experimentos se ejecutaron a 6,2 MPa y temperaturas de entrada a intervalos entre 160° y 240°C para obtener diferentes conversiones de buteno normal. Los resultados se muestran en las figuras 3 y 4. En la figura 3, se representa la selectividad de olefina C₈ a C₁₁ frente a la conversión de buteno normal para proporcionar perfiles para cada catalizador.

La tabla 3 compara el RONC ± 3 para cada producto por catalizador y proporciona una clave para la figura 3. El catalizador B SPA es superior, pero el catalizador A MTT es el menos eficaz en producir de olefinas de la gama de gasolina.

Tabla 3

Catalizador			RONC
A	MTT	círculos	92
B	SPA	rombos	96
C	MTW	triángulos	97
D	MFI-80	asteriscos	95

El catalizador SPA podía conseguir más de un 95% en peso de rendimiento de gasolina que tiene un RONC de >95 y con un valor Engler T90 de 185°C para el producto completo. La especificación de gasolina T-90 es de menos de 193°C.

En la figura 4, la selectividad de olefina C₁₂₊ se representa frente a la conversión de buteno normal para proporcionar perfiles para cada catalizador. La tabla 4 compara el cetanaje derivado ± 2 para cada producto por catalizador y proporciona una clave para la figura 4.

Tabla 4

Catalizador			Cetanaje
A	MTT	círculos	41
B	SPA	rombos	<14
C	MTW	triángulos	28
D	MFI-80	asteriscos	36

La figura 4 muestra que el catalizador MTT proporciona la selectividad de olefina C₁₂₊ más alta que se alcanza sobre un 70% en peso. Estas selectividades son de un único pase de la corriente de alimentación a través del reactor de oligomerización. Adicionalmente, el catalizador MTT proporcionó oligomerizado C₁₂₊ con el cetanaje derivado más alto. El cetanaje se obtuvo usando ASTM D6890 en la fracción C₁₂₊ al punto de corte de 204°C (400°F). A la inversa, para la selectividad de gasolina, el catalizador A MTT es superior, pero el catalizador B SPA es el menos eficaz en producir olefinas de la gama de gasóleo.

El catalizador MTT pudo producir gasóleo con un cetanaje de más de 40. El punto de enturbiamiento del gasóleo se determinó por ASTM D2500 en -66°C y la T90 fue de 319°C usando el método ASTM D86. La especificación T90 para el gasóleo en los Estados Unidos es entre 282 y 338°C, de modo que el producto de gasóleo cumple la norma de gasóleo de Estados Unidos.

Ejemplo 2

Se desarrolló un método de cromatografía de gases bidimensional exhaustivo con detección de ionización con llama (GCxGC-FID) y se utilizó para analizar la composición de corrientes de producto de oligomerización de olefina ligera. Para desarrollar las identificaciones de los picos, se usó un instrumento GCxGC equipado con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOFMS). Las identificaciones de los picos se comprobaron frente a una tabla de puntos de ebullición de olefina C₈ para la consistencia y realizando GC-FID de la muestra olefínica con y sin catalizador de hidrogenación en la entrada de GC para asegurar que los picos asignados a una monoolefina C₈ particular se

movían a sus isoparafinas C₈ saturadas respectivas. La identificación de isómeros de parafina C₈ puede conseguirse usando el método UOP690. La coincidencia cuidadosa de las condiciones cromatográficas entre GCxGC-FID y GCxGC-TOFMS permite traducir las identificaciones hechas a partir del análisis TOFMS en GCxGC-FID para análisis cuantitativo. Se identificaron y cuantificaron los 48 siguientes compuestos en la región C₈:

Las especies de olefina C₈ identificadas se enumeran a continuación: 2,3-dimetil-2-buteno, 3,4-dimetil-2-penteno, 3,4-dimetil-2-penteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2,2-dimetil-trans-3-hexeno, 2,5-dimetil-3-hexeno, 3,3-dimetil-1-hexeno, 3,4,4-trimetil-1-penteno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, 4,4-dimetil-2-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 2,3,4-trimetil-1-penteno, 2,3,3-trimetil-1-penteno, 2,4-dimetil-trans-3-hexeno, 2,4-dimetil-cis-3-hexeno, 3,3-dimetil-2-etil-1-buteno, 2,4-dimetil-1-hexeno, 2,3-dimetil-1-hexeno, 2-metil-3-hepteno, 3,4,4-trimetil-2-penteno, 2,5-dimetil-2-hexeno, 5-metil-3-hepteno, 3,5-dimetil-2-hexeno, 6-metil-3-hepteno, 4-metil-1-hepteno, 4-metil-3-etil-trans-2-penteno, 2,3-dimetil-3-hexeno, 4-metil-3-etil-cis-2-penteno, 3,4-dimetil-2-hexeno, 3-etil-3-hexeno, 6-metil-2-hepteno, 2,3,4-trimetil-2-penteno, 2-metil-3-etil-2-penteno, 5-metil-2-hepteno, 2-n-propil-1-penteno, 4-metil-3-hepteno, 2-etil-1-hexeno, 2-metil-1-hepteno, 3-metil-3-hepteno, trans-3-octeno, 2,3-dimetil-2-hexeno, 3-metil-2-hepteno, 3,4-dimetil-trans-3-hexeno, cis-3-octeno, 2-metil-2-hepteno, trans-2-octeno, cis-2-octeno y 3,4-dimetil-cis-3-hexeno

Las olefinas C₈ en el oligomerizado producido por los cuatro catalizadores se evaluaron por el método GCxGC-FID para caracterizar la composición del producto de oligomerizado por el tipo de olefina. Se usó el análisis GCxGC en el producto compuesto del experimento para comparar los isómeros olefínicos del producto a partir de los catalizadores A y B como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5

Especie de isómero	Fracción del catalizador A, % en peso	Fracción del catalizador B, % en peso
Olefinas C ₅	0,02	3,12
Olefinas C ₆	1,50	0,25
Olefinas C ₇	1,13	0,92
C ₈ =lineal	0,91	0,03
metil-heptenos	10,03	1,68
dimetil-hexenos	13,25	18,70
trimetil-pentenos	7,24	52,63
Olefinas C ₉	3,03	3,63
Olefinas C ₁₀	1,92	1,40
Olefinas C ₁₁	5,67	7,13
Olefinas C ₁₂	29,86	6,64
Olefinas C ₁₃	3,13	0,56
Olefinas C ₁₄	1,61	0,17
Olefinas C ₁₅	3,28	0,37
Olefinas C ₁₆	13,37	0,25
Olefinas C ₁₇	1,47	0,00
Olefinas C ₁₈	0,64	0,00
Olefinas C ₁₉	1,12	0,00
Otras olefinas y compuestos polares desconocidos	0,82	2,52
Total	100.00	100.00

El catalizador B SPA, produce más de un 70% en peso de olefinas C₈ siendo más de un 70% en peso de las olefinas C₈ trimetil pentenos. Sin embargo, el catalizador A, MTT, produce únicamente más de un 31% en peso exactamente de olefinas C₈ de las que únicamente un 23% en peso de las olefinas C₈ son trimetil pentenos. El catalizador A produjo casi un 30% en peso de olefinas C₁₂. Es evidente que MTT puede producir un producto más lineal y más grande a partir de olefinas ligeras tales como buteno.

Se muestran comparaciones en la tabla 6. Todos los porcentajes están en porcentaje ponderal. "Fracción de la composición" es la fracción de la especie en la composición completa. "Fracción de olefina" es la fracción de la especie entre las olefinas C₈. "Ramificaciones promedio" para las olefinas C₈ es las ramificaciones promedio o grupos alquilo por molécula de olefina calculadas por la relación de la suma del peso total de cada isómero de olefinas C₈ ramificadas multiplicada por el número de grupos alquilo de ese isómero en la composición dividida por el peso total de octeno normal, metil hepteno, dimetil hexeno y trimetil penteno en la composición. "Fracción de isómero de olefina" es la fracción de isómero de olefina C₈ con la estructura entre todas las olefinas C₈. "TMP/olefinas C₈" es la relación de trimetil penteno entre octeno lineal, metil hepteno, dimetil hexeno y trimetil penteno.

Tabla 6

Especie de olefina C ₈	Catalizadores			
	A	B	C	D
Fracción de composición				
Composición de tipo I, %	0,6	2,1	0,5	2,3
Composición de tipo II, %	3,3	1,0	0,4	3,5
Composición de tipo III, %	6,8	16,2	3,1	15,4
Composición de tipo IV, %	14,0	14,6	3,7	21,4
Composición de tipo V, %	4,8	19,5	3,8	13,9
Total	29,5	53,3	11,5	56,3
Fracción de olefina				
Olefina de tipo I, %	2,1	4,0	4,4	4,0
Olefina de tipo II, %	11,3	1,8	3,4	6,1
Olefina de tipo III, %	22,8	30,3	27,1	27,3
Olefina de tipo IV, %	47,3	27,3	31,7	38,0
Olefina de tipo V, %	16,3	36,6	33,4	24,7
Total	100	100	100	100
Ramificaciones promedio	1,98	2,75	2,55	2,32
Fracción del isómero de olefina C ₈				
Octeno lineal, %	2,8	0,0	0,1	0,7
Metil hepteno, %	27,3	2,1	5,1	11,9
Dimetil hexeno, %	34,9	20,0	32,9	38,7
Trimetil penteno, %	31,3	75,4	59,2	44,4
Otras monoolefinas C ₈ , %	3,8	2,5	2,8	4,4
TMP/olefinas C ₈ , %	32,5	77,3	60,9	46,4

La fracción de olefinas C₈ disustituidas de tipo 2 en las olefinas C₈ totales para el catalizador A fue de un 11,3% en peso que fue mucho mayor que todos los demás catalizadores. La relación de olefinas C₈ disustituidas de tipo 2 a olefinas C₈ monosustituidas de tipo 1 para el catalizador A fue 5,3. Todos los demás catalizadores tenían la misma relación de menos de uno. La fracción de olefinas C₈ trisustituidas de tipo 4 en las olefinas C₈ totales en el oligomerizado para el catalizador A fue de un 47% en peso. Todos los demás catalizadores tenían la misma fracción de no más de un 38% en peso. La ramificación promedio por molécula de hidrocarburo para el catalizador A fue 1,98; mientras, los otros catalizadores estaban todos por encima de 2. La relación de trimetil penteno a las olefinas C₈ totales en el oligomerizado fue de 32,5; mientras que todos los demás catalizadores tenían relaciones por encima de 46.

Ejemplo 3

Se oligomerizaron dos tipos de alimentación sobre el catalizador A de oligomerización del ejemplo 1, zeolita MTT. Las alimentaciones 1 y 2 puestas en contacto con el catalizador A se muestran en la tabla 7. La alimentación 1 es del ejemplo 1.

Tabla 7

Componente	Alimentación 1	Alimentación 2
	Fracción, % en peso	Fracción, % en peso
propileno	0,1	0,1
isobutano	70,04	9,73
isobutileno	7,7	6,3
1-buteno	5,7	4,9
2-metil-2-buteno	0	9,0
2-buteno (cis y trans)	16,28	9,8
3-met-1-buteno	0,16	0,16
n-hexano	0	60
acetona	0,02	0,01
Total	100	100

En la alimentación 2, la olefina C₅ está compuesta de 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno que comprende un 9,16% en peso de la mezcla de reacción que representa un tercio de las olefinas en la alimentación. El 3-metil-1-buteno está presente en ambas alimentaciones en pequeñas cantidades. El propileno estaba presente en menos de un

0,1% en peso en ambas alimentaciones.

Las condiciones de reacción fueron 6,2 MPa y 1,5 WHSV. La temperatura máxima del lecho de catalizador fue 220°C. Los logros de oligomerización se muestran en la tabla 8.

5

Tabla 8

	Alimentación 1	Alimentación 2
Temperatura de entrada, °C	192	198
Conversión de olefina C ₄ , %	98	99
Conversión de olefina nC ₄ , %	97	99
Conversión de olefina C ₅ , %	n/a	95
Selectividad C ₅ -C ₇ , % en peso	3	5
Selectividad C ₈ -C ₁₁ , % en peso	26	40
Selectividad C ₁₂ -C ₁₅ , % en peso	48	40
Selectividad C ₁₆ +, % en peso	23	16
Selectividad C ₉ + total, % en peso	78	79
Selectividad C ₁₂ + total, % en peso	71	56
Rendimiento de gasolina neto, % en peso	35	44
Rendimiento de destilado neto, % en peso	76	77

La conversión de olefina C₄ normal alcanzó un 99% con olefinas C₅ en la alimentación 2 y fue de un 97% en peso sin olefinas C₅ en la alimentación 1. La conversión de olefina C₅ alcanzó un 95%. Con olefinas C₅ en la alimentación 2, se esperaba que se generara una proporción mayor de olefinas de la gama de destilado más pesadas. Sin embargo, la alimentación 2 con olefinas C₅ oligomerizó a una selectividad mayor de producto de la gama de gasolina más ligero en el intervalo de C₅-C₇ y C₈-C₁₁ y una selectividad más pequeña para el producto de la gama de destilado más pesado en el intervalo de C₁₂-C₁₅ y C₁₆+

10

Este resultado sorprendente indica que añadiendo olefinas C₅ a la alimentación, puede generarse un rendimiento mayor de gasolina sobre el catalizador A, MTT. Esto se confirma por el mayor rendimiento neto de gasolina y la menor selectividad para la fracción C₁₂+ para la alimentación 2 que para la alimentación 1. Además, aunque no al mismo grado, añadiendo olefinas C₅ a la alimentación, puede generarse un rendimiento mayor de material de la gama de destilado. Esto se confirma por el mayor rendimiento neto de destilado para la alimentación 2 que para la alimentación 1 en una base de un pase único. El rendimiento de gasolina se clasificó por cumplimiento del producto del requisito de Engler T90 y el rendimiento de destilado se clasificó por ebullición del producto sobre 150°C (300°F).

15

20

Ejemplo comparativo 4

25

Se oligomerizaron tres tipos de alimentación sobre el catalizador B de oligomerización del ejemplo 1, SPA. Las alimentaciones en contacto con el catalizador B se muestran en la tabla 9. La alimentación 2 es la misma que la alimentación 2 en el ejemplo 3. Se usó isooctano como diluyente con la alimentación 3, porque se espera que se comporte de forma inerte exactamente como el isobutano. La alimentación 4 es similar a la alimentación 2 pero tiene los pentenos divididos uniformemente entre isopentenos y pentenos normales, que es prácticamente lo que se espera encontrar en un producto de FCC, y diluido con isobutano en lugar de hexano e isobutano

30

Tabla 9

	Alimentación 2	Alimentación 3	Alimentación 4
Componente	Fracción, % en peso	Fracción, % en peso	Fracción, % en peso
propileno	0,1	0,08	0,1
1,3-butadieno	0	0,28	0
isobutano	9,73	6,45	69,72
isobutileno	6,3	7,30	6,3
1-buteno	4,9	5,07	4,9
2-metil-2-buteno	9,0	0	4,5
2-buteno (cis y trans)	9,8	11,33	9,8
3-met-1-buteno	0,16	0,16	0,16
2-penteno	0	0	4,5
ciclopentano	0	0,28	0
n-hexano	60	0	0
isooctano	0	60,01	0
acetona	0,01	0,01	0,02
Total	100	100	100

La presión de reacción fue 3,5 MPa. Los logros de oligomerización se muestran en la tabla 10.

35

Tabla 10

	Alimentación 2	Alimentación 3	Alimentación 4
WHSV, h ⁻¹	0,75	1,5	0,75
Presión, MPa	3,5	3,5	6,2
Temperatura de entrada, °C	190	170	178
Temperatura máxima, °C	198	192	198
Conversión de olefina C ₄ , %	95	92	93
Conversión de olefina nC ₄ , %	95	90	93
Conversión de olefina C ₅ , %	90	n/a	86
Selectividad C ₅ -C ₇ , % en peso	8	5	8
Selectividad C ₈ -C ₁₁ , % en peso	77	79	77
Selectividad C ₁₂ -C ₁₅ , % en peso	15	16	15
Selectividad C ₁₆ +, % en peso	0,3	0,1	0,01
Selectividad C ₉ + total, % en peso	35	20	25
Selectividad C ₁₂ + total, % en peso %	17	16	15
Rendimiento de gasolina neto, % en peso %	94	92	91
Rendimiento de destilado neto, % en peso %	32	18	23
RONC (±3)	97	96	96
Engler T-90, °C	182	164	182

La conversión de olefina fue de al menos un 90% y la conversión de buteno normal fue de más de un 90%. La conversión de olefina C₄ normal alcanzó un 90% con olefinas C₅ en la alimentación 2 y fue de un 97% sin olefinas C₅ en la alimentación 1. La conversión de olefina C₅ alcanzó un 90%, pero fue menor cuando había isoolefinas y olefinas C₅ normales ambas en la alimentación.

Puede observarse que el catalizador SPA minimizaba la formación de especies C₁₂+ hasta por debajo un 20% en peso a un 16 y un 17% en peso, respectivamente, sin y con olefinas C₅ en la corriente de alimentación de oligomerización. Cuando se añadían olefinas C₅ normales, la formación de C₁₂+ se reducía hasta un 15% en peso. El oligomerizado C₆+ producido por las tres alimentaciones cumplía las especificaciones T-90 de gasolina que indican que un 90% en peso hervía a temperaturas por debajo de 193°C (380°F). El octanaje de investigación para los tres productos fue elevado, más de 95, con y sin olefinas C₅ sustanciales presentes.

Ejemplo comparativo 5

La alimentación 2 con olefinas C₅ presentes se sometió a oligomerización con catalizador B, SPA, en diferentes condiciones para obtener diferentes conversiones de buteno. La olefina C₅ está compuesta de 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno que comprende un 9,16% en peso de la mezcla de reacción que representa un tercio de las olefinas en la alimentación. El propileno estaba presente a menos de 0,1% en peso. La tabla 11 muestra la leyenda de las olefinas componentes ilustradas en la figura 5.

Tabla 11

Componente	Símbolos en la figura 5
isobutileno	Círculo
1-buteno	Triángulo
2-metil-2-buteno y 3-met-1-buteno	Rombo
2-buteno (cis y trans)	Asterisco

La figura 5 muestra las conversiones de cada una de las olefinas en la alimentación 2 sobre el catalizador B, SPA: más de un 95% de la conversión de las olefinas C₄ normales se consiguió a más de un 90% de conversión de buteno. La conversión de penteno alcanzó un 90% a más de un 90% de conversión de buteno. La conversión de buteno normal realmente excedía la conversión de isobuteno a alta conversión de buteno sobre un 95%.

Ejemplo 6

Se oligomerizaron tres alimentaciones para demostrar la capacidad del catalizador A, MTT, de producir oligomerizado de la gama de gasóleo por reciclado de oligomerizado de la gama de gasolina a la zona de oligomerización. La alimentación 1 del ejemplo 1 con un diluyente de isobutano se ensayó junto con la alimentación 5 que tenía un diluyente de hexano normal y la alimentación 6 que tenía un diluyente de isobutano, pero con adiciones de diisobuteno para representar los oligómeros de la gama de gasolina reciclados. Las alimentaciones se muestran en la tabla 12. Los símbolos de la figura 6 corresponden a los indicados en la última fila de la tabla 12.

Tabla 12

	Alimentación 1	Alimentación 5	Alimentación 6
Componente	Fracción, % en peso	Fracción, % en peso	Fracción, % en peso
propileno	0,1	0,08	0,08
isobutano	70,04	15,75	15,75
isobutileno	7,7	7,3	7,3
1-buteno	5,7	5,1	5,1
2-buteno (cis y trans)	16,28	11,6	11,6
3-met-1-buteno	0,16	0,16	0,16
n-hexano	0	60	0
acetona	0,02	0,01	0,01
alcohol <i>terc</i> -butilico	0	0,0008	0,0008
diisobuteno	0	0	60
Total	100	100	100
Símbolo de la figura 6	cuadrado	rombo	asterisco

Las condiciones de oligomerización incluían una presión de 6,2 MPa, 0,75 WHSV sobre el catalizador A, MTT. La conversión de buteno normal como una función de la temperatura está en gráfico en la figura 6 para las tres alimentaciones.

La figura 6 demuestra que la alimentación 6 con el oligómero de diisobuteno tiene mayor conversión de buteno normal a temperaturas equivalentes entre 180° y 240°C. Por consiguiente, el reciclado de oligomerizado de gasolina a la zona de oligomerización mejorará la conversión de C₄ normal. La conversión de buteno para la alimentación 5 se muestra en la figura 7 y para la alimentación 6 se muestra en la figura 8. La clave para las figuras 7 y 8 se muestra en la tabla 13.

Tabla 13

Componente	Símbolos en las figuras 7 y 8
isobutileno	Círculo
1-buteno	Triángulo
2-buteno (cis y trans)	Asterisco

A conversiones mayores de buteno y con reciclado de diisobuteno, el isobuteno tiene la conversión más baja tanto con 1-buteno como con 2-buteno que tienen mayor oligomerización en oligómeros. Sin embargo, sin reciclado de diisobuteno, el isobuteno experimenta la máxima conversión, pero con la conversión de 1-buteno aparentemente sobrepasando la conversión de isobuteno en más de un 94% de la conversión de buteno total. Se espera el mismo rendimiento para la alimentación 1 con diluyente de isobutano.

La tabla 14 da un rendimiento de alimentación para las tres alimentaciones a condiciones seleccionadas para conseguir alta conversión de buteno y alto rendimiento de C₁₂₊ incluyendo 6,2 MPa de presión.

Tabla 14

Procesamiento	Alimentación 1	Alimentación 5	Alimentación 6
WHSV, h ⁻¹	0,9	0,6	0,7
Temperatura máxima del lecho, °C	240	236	239
Conversión de olefina C ₄ , %	95	96	95
Conversión de olefina n-C ₄ , %	95	95	97
Conversión de olefina i-C ₄ , %	96	97	91
Conversión de olefina 1-C ₄ , %	97	98	97
Conversión de olefina 2-C ₄ , %	94	94	97
Selectividad C ₅ -C ₇ , % en peso	3	3	0,8
Selectividad C ₈ -C ₁₁ , % en peso	27	27	26
Selectividad C ₁₂ -C ₁₅ , % en peso	49	52	39
Selectividad C ₁₆₊ , % en peso	20	19	34
Selectividad C ₉₊ total, % en peso	76	77	77
Selectividad C ₁₂₊ total, % en peso	70	71	73
Rendimiento del gasóleo, % en peso	72	74	73

La selectividad C₁₂₊ aumentó y C₁₆₊ aumentó sustancialmente con presencia de diisobuteno sobre las alimentaciones sin presencia de diisobuteno. El rendimiento calculado multiplicando la conversión de olefina C₄ por la selectividad C₉₊ total tomada en el punto de corte de 150°C (300°F) fue de más de un 70% para todas las alimentaciones basándose en un único pase a través del reactor de oligomerización.

Ejemplo 7

La alimentación 1 y la alimentación 5 se hicieron reaccionar sobre catalizador A, MTT, a 6,2 MPa y 0,75 WHSV. Un gráfico de selectividad como una función de la temperatura máxima del lecho de catalizador en la figura 9 muestra que una temperatura máxima del lecho óptima entre 220° y 240°C tiene un pico que corresponde con la selectividad de olefina C₁₂+ máxima y a una selectividad de olefina C₈-C₁₁ mínima y una selectividad de olefina C₅-C₇. La tabla 15 proporciona una clave para la figura 9. En la figura 9, los puntos rellenos y las líneas representan la alimentación 1; mientras que los puntos vacíos y las líneas discontinuas representan la alimentación 5.

Tabla 15

Símbolo	Rellenos - Alimentación 1	Vacíos - Alimentación 5
Selectividad de olefina C ₁₂ +	Triángulos	
Selectividad de olefina C ₈ -C ₁₁	Círculos	
Selectividad de olefina C ₅ -C ₇	Cruces	Asteriscos

Ejemplo 8

Tres alimentaciones diferentes que representan oligomerizado de producto se sometieron a ensayo de craqueo en microrreactor sobre tres catalizadores diferentes. Las tres alimentaciones fueron 2,4,4-trimetil-1-penteno, 1-octeno y olefinas C₁₂ y más grandes mezcladas que contenían moléculas lineales. Los tres catalizadores incluían un aditivo ZSM-5 con un 40% en peso de cristales de ZSM-5, zeolita Y una mezcla de un 25% en peso del aditivo ZSM-5 y un 75% en peso de zeolita Y de modo que un 10% en peso de la mezcla fuera cristales de ZSM-5. Las condiciones de ensayo incluían 565°C, 10,3 kPa (presión manométrica) y un tiempo de residencia de 0,05 segundos en condiciones de alimentación convencionales de 25°C y presión atmosférica. Las alimentaciones eran una mezcla de un 10% en moles de hidrocarburo, un 5% en moles de vapor y el nitrógeno para el equilibrio. La tabla 16 proporciona la clave para las figuras 10-12.

Tabla 16

Componente	Clave
Conversión, %	Líneas diagonales
Rendimiento de olefina C ₃ , % en peso	Relleno de puntos
Rendimiento de olefina C ₄ , % en peso	Rayado cruzado
Rendimiento de olefina C ₅ , % en peso	Rayado cruzado en diagonal
ZSM-5	Izquierda
Zeolita Y	Centro
Combinación de ZSM-5 y zeolita Y	Derecha
Alimentación de trimetil penteno	Figura 10
Alimentación de 1-octeno	Figura 11
Olefinas C ₁₂ mezcladas	Figura 12

La figura 10 revela que conseguir una alta conversión de 2,4,4-trimetil-1-penteno sobre ZSM-5 en solitario era muy difícil. La misma alimentación sobre zeolita Y o la mezcla de ZSM-5 y zeolita Y alcanzó una alta conversión fácilmente. La mezcla de ZSM-5 y zeolita Y obtuvo el rendimiento de propileno más alto. La figura 11 muestra que la conversión de 1-octeno era muy elevada sobre los tres catalizadores. Se observó un patrón similar para metil hepteno en un ensayo diferente. De nuevo, la mezcla de ZSM-5 y zeolita Y obtuvo el rendimiento de propileno más alto. La figura 12 muestra que la conversión de olefinas C₁₂ y más grandes, tetrámero de propileno, sobre la mezcla de ZSM-5 y zeolita Y obtuvo el rendimiento de propileno más alto de todas las alimentaciones ensayadas. ZSM-5 en solitario no podía conseguir mucha conversión de la alimentación de olefina C₁₂ y más grande.

Este ejemplo establece que alimentar el oligomerizado producido sobre el catalizador A del ejemplo 1, MTT, que produce menos de trimetil penteno, pero más de olefinas C₈ lineales y menos ramificadas y olefinas C₁₂ a una unidad FCC proporcionará la mejor alimentación FCC para craquear en la mayoría de propileno.

Ejemplo 9

Se hicieron reaccionar tres alimentaciones sobre catalizador en equilibrio de FCC que comprende un 8% en peso de ZSM-5. La alimentación 7 comprendía VGO hidrotratado con un contenido de hidrógeno de un 13,0% en peso. La alimentación 8 comprendía el mismo VGO mezclado con un 25% en peso de producto de oligomerizado catalizado por catalizador A del ejemplo 1. La alimentación 9 comprendía el mismo VGO mezclado con un 25% en peso de producto de oligomerizado catalizado por catalizador B del ejemplo 1. Las alimentaciones se calentaron hasta 260-287°C y se pusieron en contacto con el catalizador de FCC en un aparato elevador para conseguir 2,5-3,0 segundos de tiempo de residencia. La figura 13 representa el rendimiento de olefina C₃ frente a la conversión de VGO. La clave para la figura 13 está en la tabla 17.

Tabla 17

Alimentación	Composición	Clave
Alimentación 7	VGO	Rombo relleno
Alimentación 8	VGO/oligomerizado de MTT	Cuadrado
Alimentación 9	VGO/oligomerizado de SPA	Triángulo

La figura 13 muestra que el reciclado de producto de oligomerizado a la zona FCC puede reforzar la producción de propileno. En el pico de la curva de rendimiento de propileno de VGO en solitario, la alimentación que comprende VGO y oligomerizado proporcionaba un 3,2% en peso más de rendimiento de propileno de la zona FCC.

Realizaciones específicas

Aunque lo siguiente se describe junto con realizaciones específicas, se entenderá que esta descripción pretende ilustrar y no limitar el alcance de la descripción precedente y las reivindicaciones adjuntas.

Una primera realización de la invención es un proceso para generar destilado que comprende alimentar una corriente de alimentación de oligomerización que comprende olefinas C₄ a una zona de oligomerización; reciclar una corriente de gasolina que comprende olefinas C₈ a la zona de oligomerización; oligomerizar olefinas C₄ con olefinas C₄ y olefinas C₈ en la zona de oligomerización; separar una corriente de oligomerizado de la zona de oligomerización en una zona de recuperación para proporcionar una corriente de destilado que comprende hidrocarburos de destilado y la corriente de reciclado de gasolina. Una característica esencial de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo que comprende además oligomerizar una mayor proporción de butenos normales que isobutenos. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo que comprende además oligomerizar las olefinas C₄ con otras de las olefinas C₄ y las olefinas C₈ sobre un catalizador de zeolita que tiene una estructura de poro de 10 anillos unidimensional. Una característica esencial de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo donde el catalizador de zeolita es un MTT. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo donde la temperatura máxima de un lecho del catalizador de zeolita es entre 200 y 250°C. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo donde la corriente de oligomerizado comprende más de un 30% en peso de olefinas C₉+. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo donde la corriente de alimentación de oligomerización también comprende olefinas C₅ y las olefinas C₄ también se oligomerizan con las olefinas C₅ y las olefinas C₄ y las olefinas C₅ se oligomerizan con las olefinas C₈ en la zona de oligomerización. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo que comprende además purgar una corriente intermedia de purga que comprende hidrocarburos C₅ de la zona de recuperación. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo que comprende además hacer funcionar un reactor de oligomerización en la zona de oligomerización para permitir que la temperatura en la salida sea de más de 25°C mayor que la temperatura en la entrada. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la primera realización en este párrafo que comprende además separar la corriente de reciclado de gasolina de la corriente de destilado en una columna separadora de destilado.

Una segunda realización de la invención es un proceso para generar destilado que comprende alimentar una corriente de alimentación de oligomerización que comprende olefinas C₄ y C₅ a una zona de oligomerización; reciclar una corriente de reciclado de gasolina que comprende olefinas C₈ a la zona de oligomerización; oligomerizar olefinas C₄ con olefinas C₄, olefinas C₅ y olefinas C₈ y olefinas C₅ con olefinas C₈ en la zona de oligomerización; y separar una corriente de oligomerizado de la zona de oligomerización en una zona de recuperación para proporcionar una corriente de destilado que comprende hidrocarburos de destilado y la corriente de reciclado de gasolina. Una característica esencial de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la segunda realización en este párrafo que comprende además oligomerizar las olefinas C₄, las olefinas C₅ y las olefinas C₈ sobre un catalizador de zeolita MTT. Una característica esencial de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la segunda realización en este párrafo que comprende además oligomerizar una proporción mayor de butenos normales que isobutenos. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la segunda realización en este párrafo que comprende además hacer funcionar un reactor de oligomerización en la zona de oligomerización para permitir que la temperatura en la salida sea de más de 25°C mayor que la temperatura en la entrada. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la segunda realización en este párrafo donde la temperatura máxima de un lecho del catalizador de zeolita es entre 200 y 250°C. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la segunda realización en este párrafo donde la corriente oligomerizado comprende más de un 30% en peso de olefinas C₉+

Una tercera realización de la invención es un proceso para generar destilado que comprende alimentar una corriente

- de alimentación de oligomerización que comprende olefinas C₄ a una zona de oligomerización; reciclar una corriente de reciclado de gasolina que comprende olefinas C₈ en la zona de oligomerización; oligomerizar olefinas C₄ con olefinas C₄ y olefinas C₈ en la zona de oligomerización sobre un catalizador de zeolita MTT, y separar una corriente de oligomerizado de la zona de oligomerización en una zona de recuperación para proporcionar una corriente de destilado que comprende hidrocarburos de destilado y la corriente de reciclado de gasolina. Una característica esencial de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la tercera realización en este párrafo que comprende además oligomerizar una proporción mayor de butenos normales que isobutenos. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la tercera realización en este párrafo donde la temperatura máxima de un lecho de catalizador de zeolita es entre 200 y 250°C. Una realización de la invención es una, cualquiera o todas las realizaciones anteriores de este párrafo sobre la tercera realización en este párrafo que comprende además hacer funcionar un reactor de oligomerización en la zona de oligomerización para permitir que la temperatura en la salida sea de más de 25°C mayor que la temperatura en la entrada.
- En lo anterior, todas las temperaturas se exponen en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son en peso, salvo que se indique de otro modo. Las presiones se dan en la salida del recipiente y particularmente en la salida de vapor en recipientes con múltiples salidas. Las válvulas de control deben abrirse y cerrarse de forma coherente con el objetivo de la divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para generar destilado, que comprende:

- 5 alimentar una corriente de alimentación de oligomerización que comprende olefinas C₄ a una zona de oligomerización;

 reciclar una corriente de gasolina que comprende olefinas C₈ a dicha zona de oligomerización;
 - 10 oligomerizar olefinas C₄ con olefinas C₄ y olefinas C₈ en dicha zona de oligomerización;

 comprendiendo además el proceso oligomerizar una proporción mayor de butenos normales que isobutenos;
 - 15 comprendiendo además el proceso oligomerizar dichas olefinas C₄ con otras de dichas olefinas C₄ y dichas olefinas C₈ sobre un catalizador de zeolita que tiene una estructura de poro de 10 anillos unidimensional;

 en el que dicho catalizador de zeolita es un MTT;
 - 20 separar una corriente de oligomerizado de dicha zona de oligomerización en una zona de recuperación para proporcionar una corriente de destilado que comprende hidrocarburos de destilado y dicha corriente de reciclado de gasolina.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha temperatura máxima de un lecho de dicho catalizador de zeolitas es entre 200 y 250°C.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de oligomerizado comprende más de un 30% en peso de olefinas C₉+
- 30 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de oligomerización también comprende olefinas C₅ y dichas olefinas C₄ también oligomerizan con dichas olefinas C₅ y dichas olefinas C₄ y olefinas C₅ oligomerizan con dichas olefinas C₈ en dicha zona de oligomerización.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además purgar una corriente intermedia de purga que comprende hidrocarburos C₅ de dicha zona de recuperación.
- 40 6. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además hacer funcionar un reactor de oligomerización en una zona de oligomerización para permitir que la temperatura en la salida sea de más de 25°C mayor que la temperatura en la entrada.
7. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además separar dicha corriente de reciclado de gasolina de dicha corriente de destilado en una columna separadora de destilado.

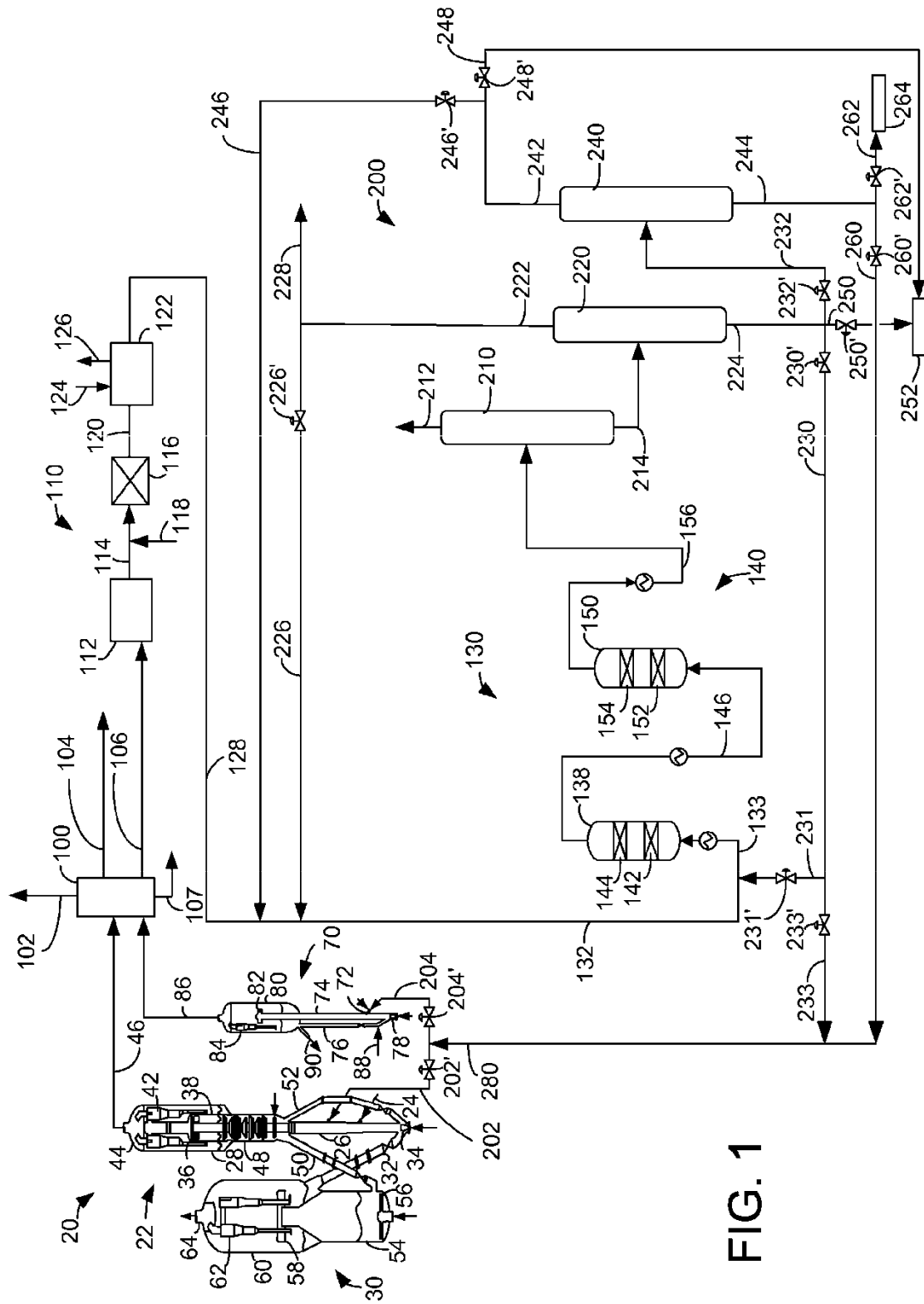


FIG. 1

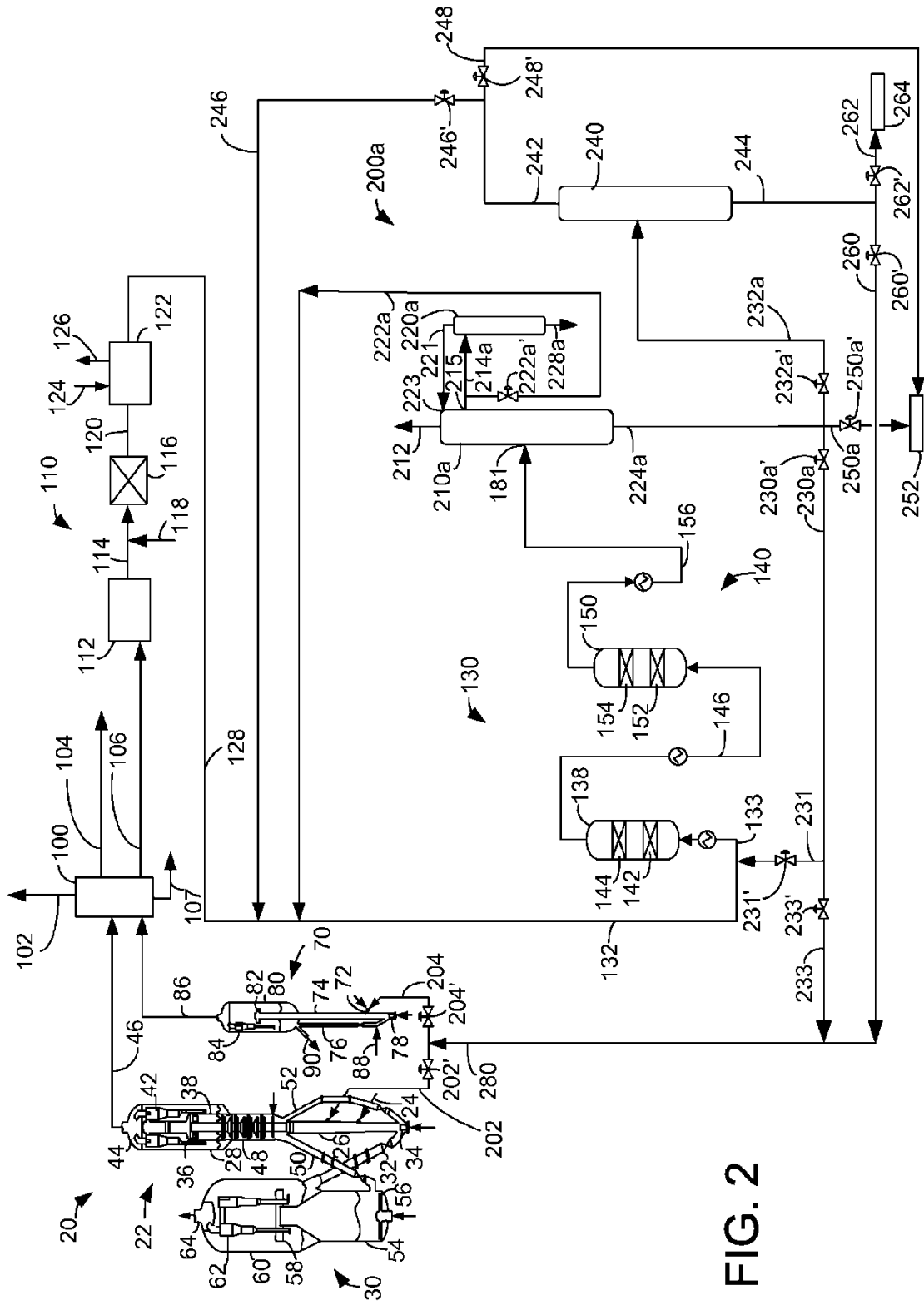


FIG. 2

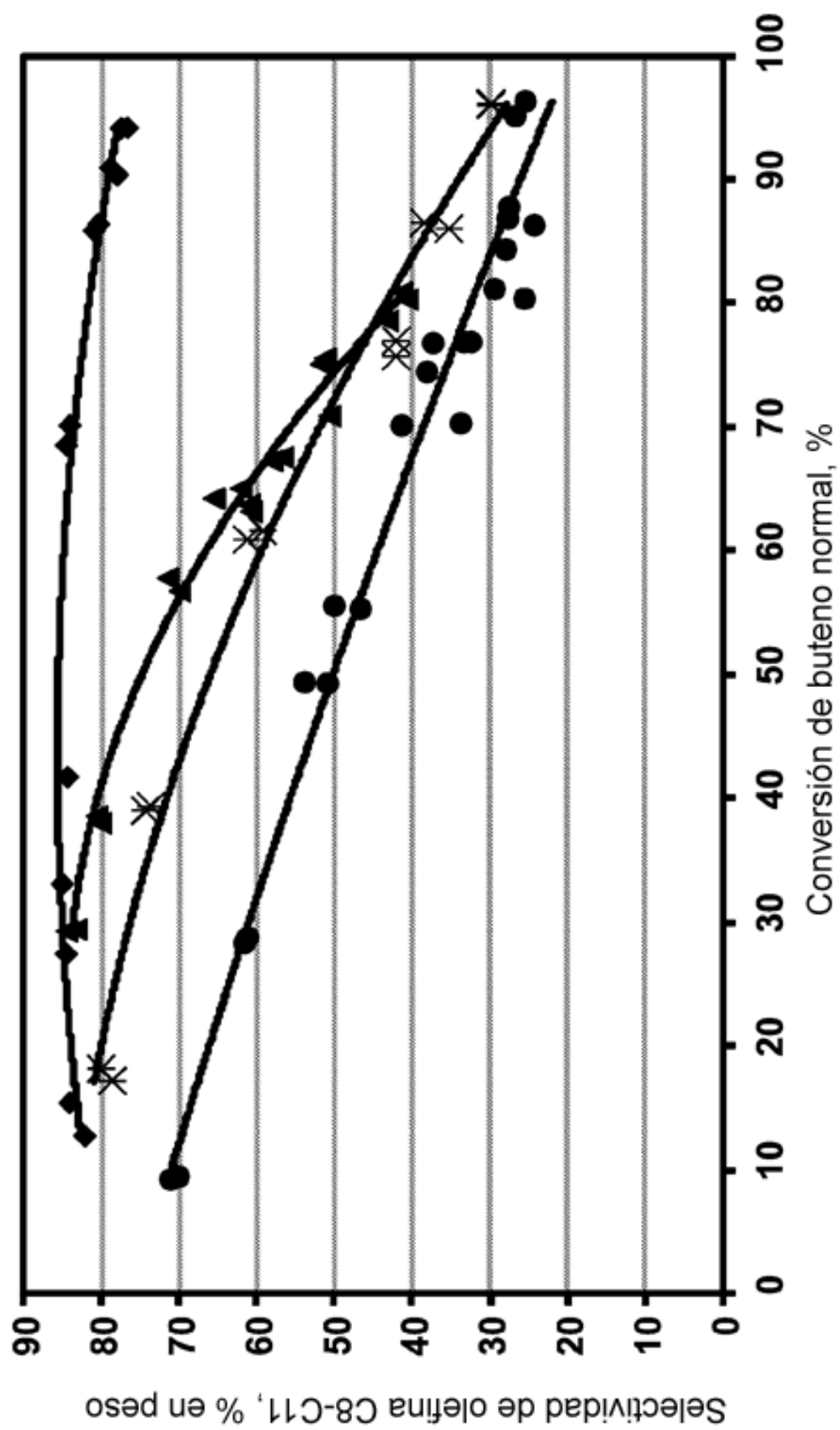
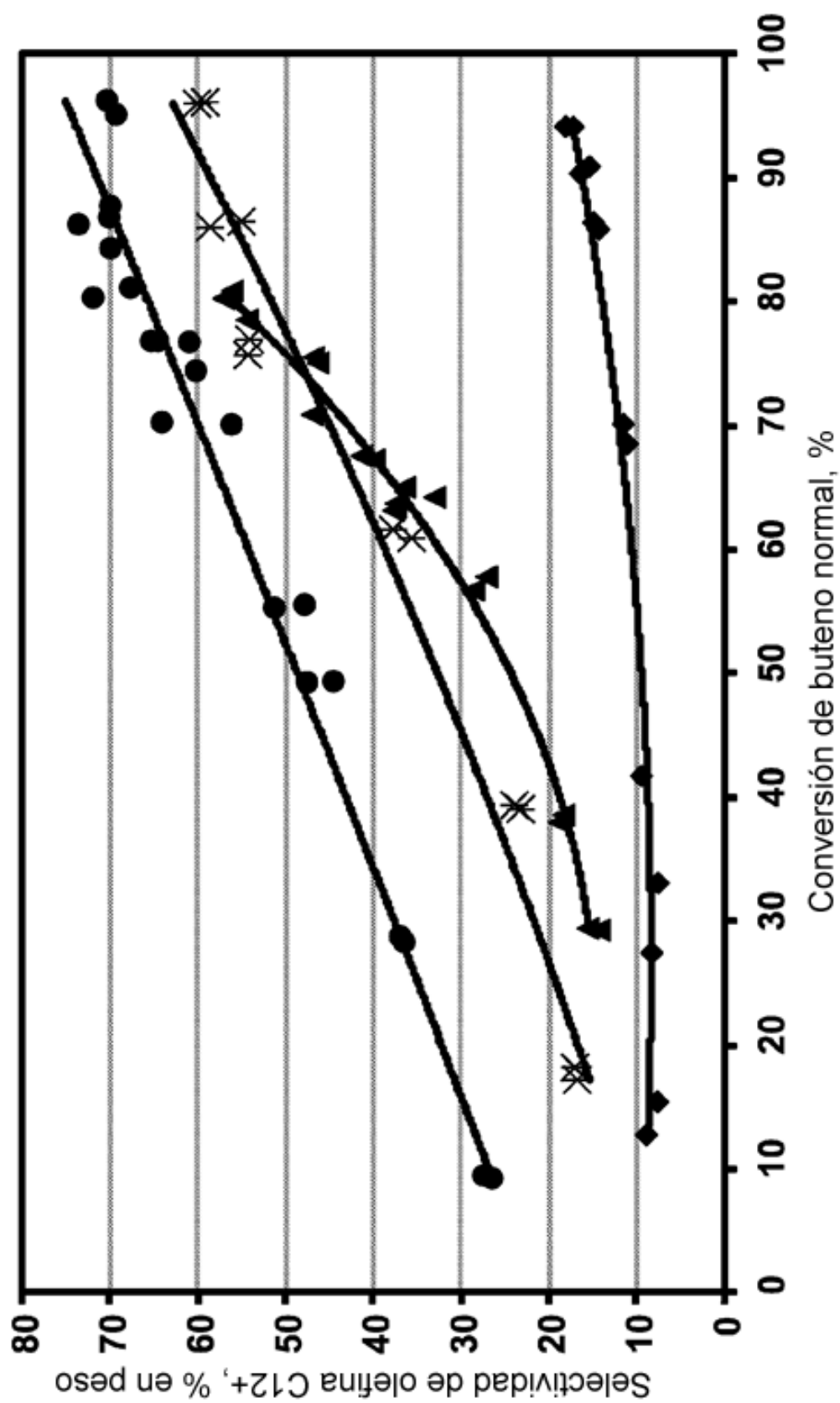


FIG. 3



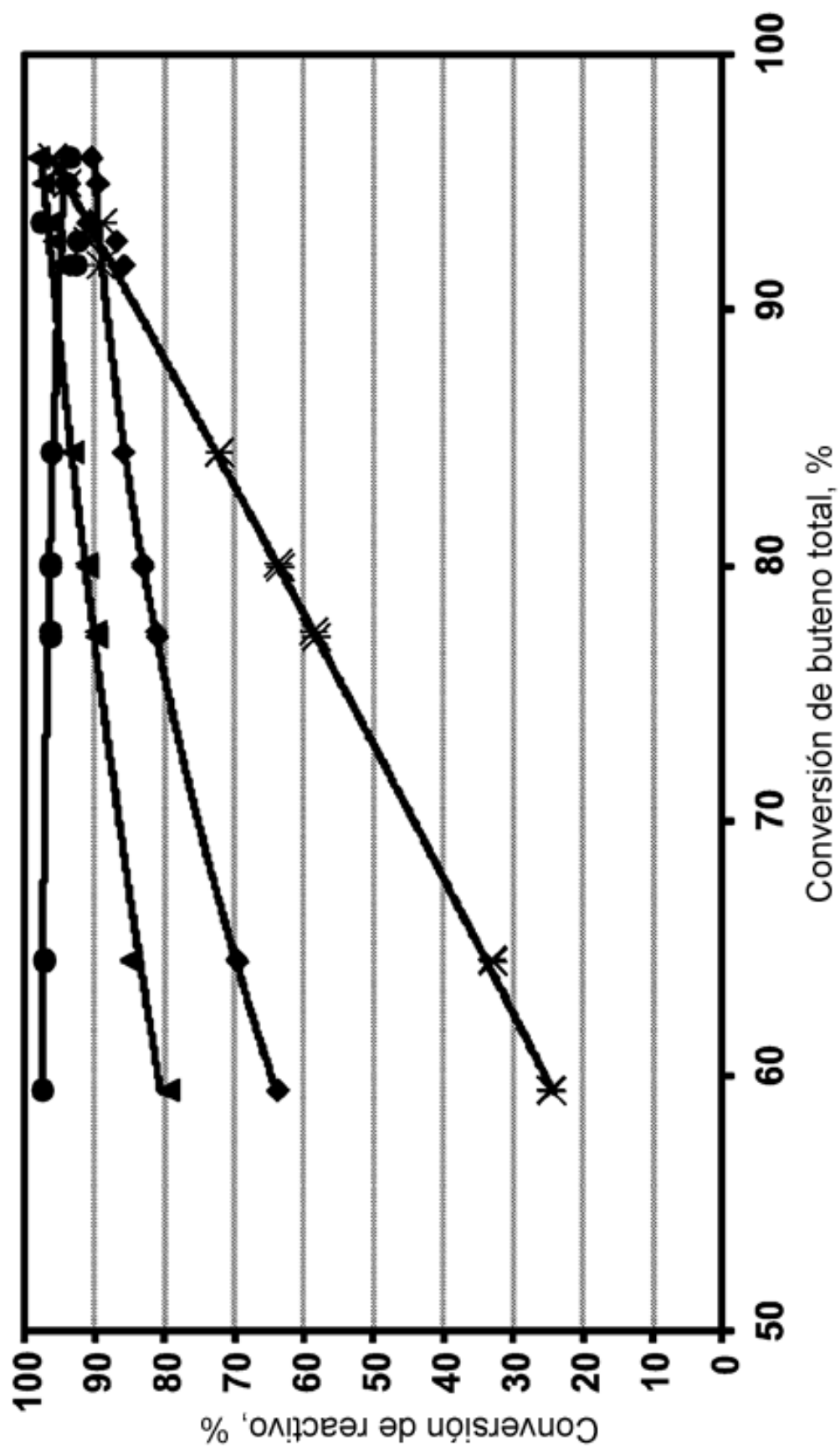


FIG. 5

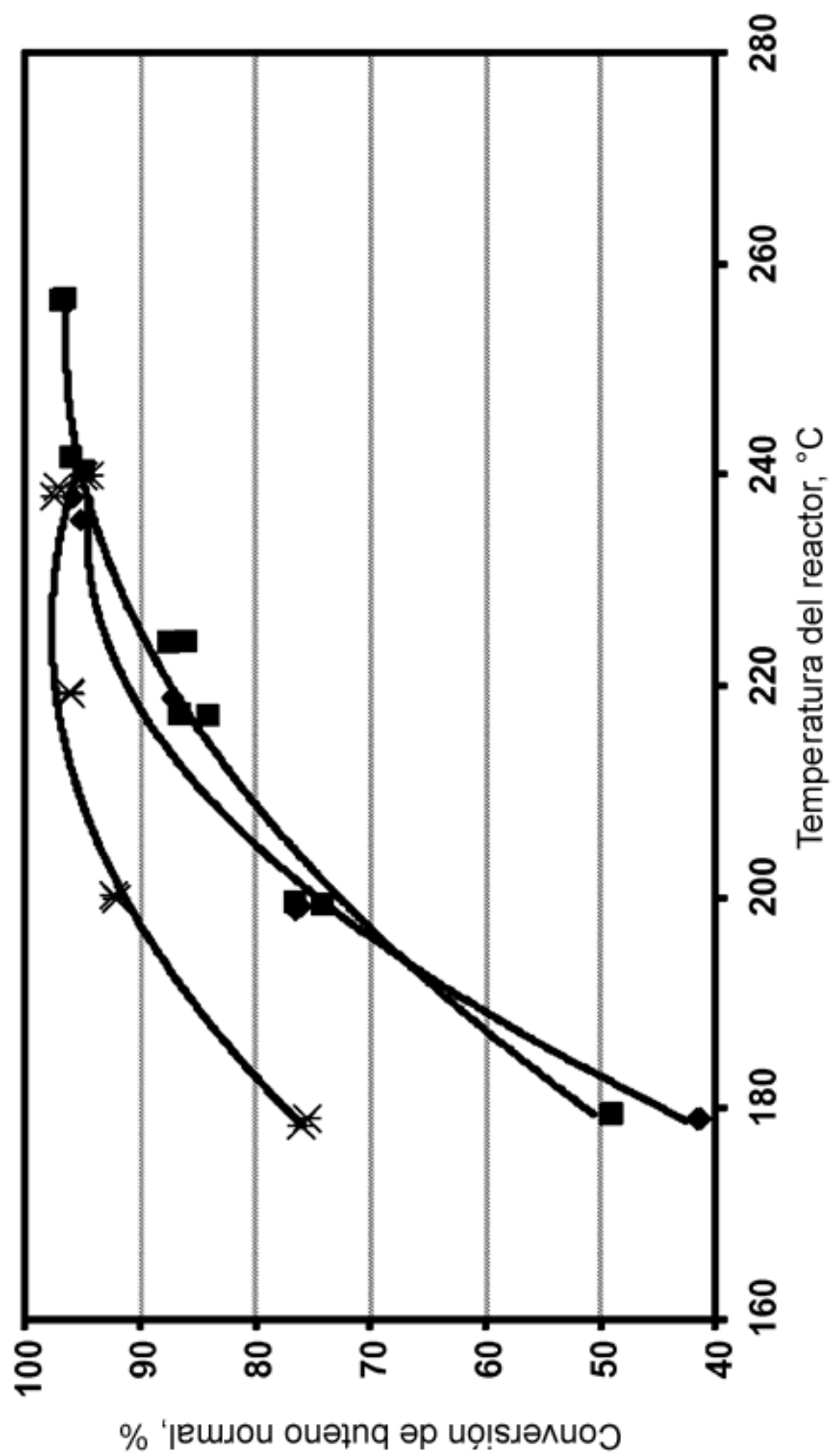


FIG. 6

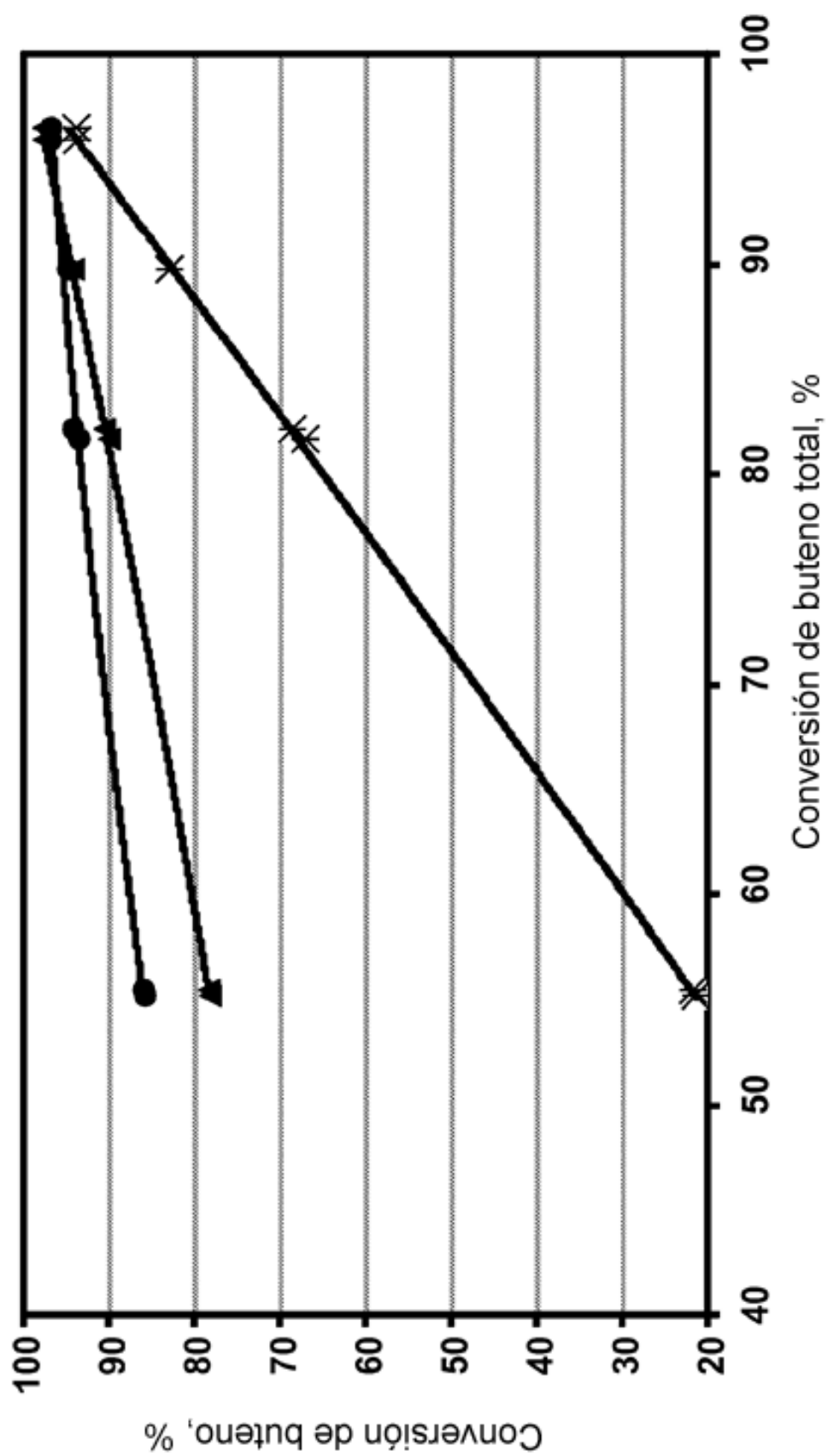


FIG. 7

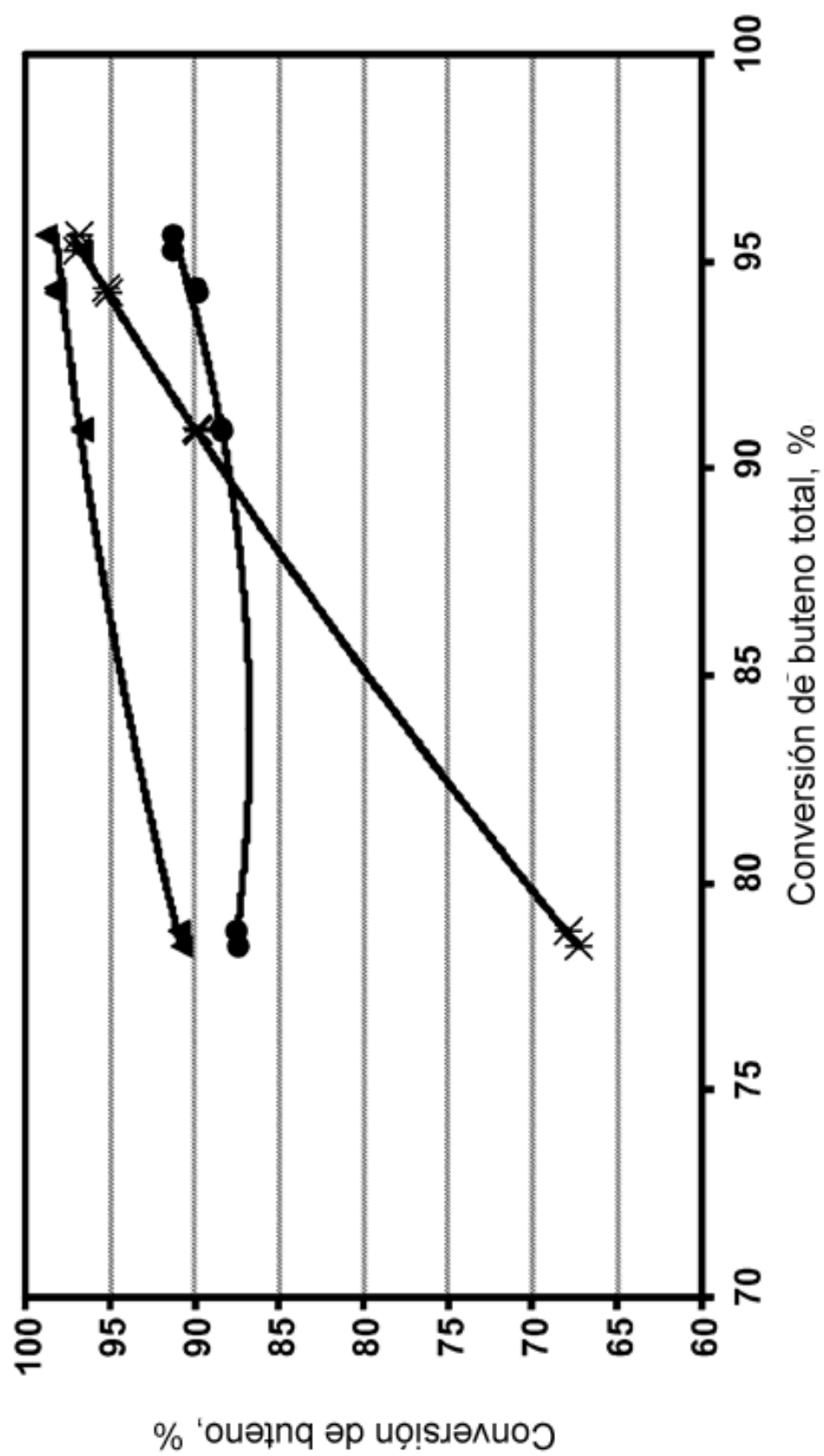


FIG. 8

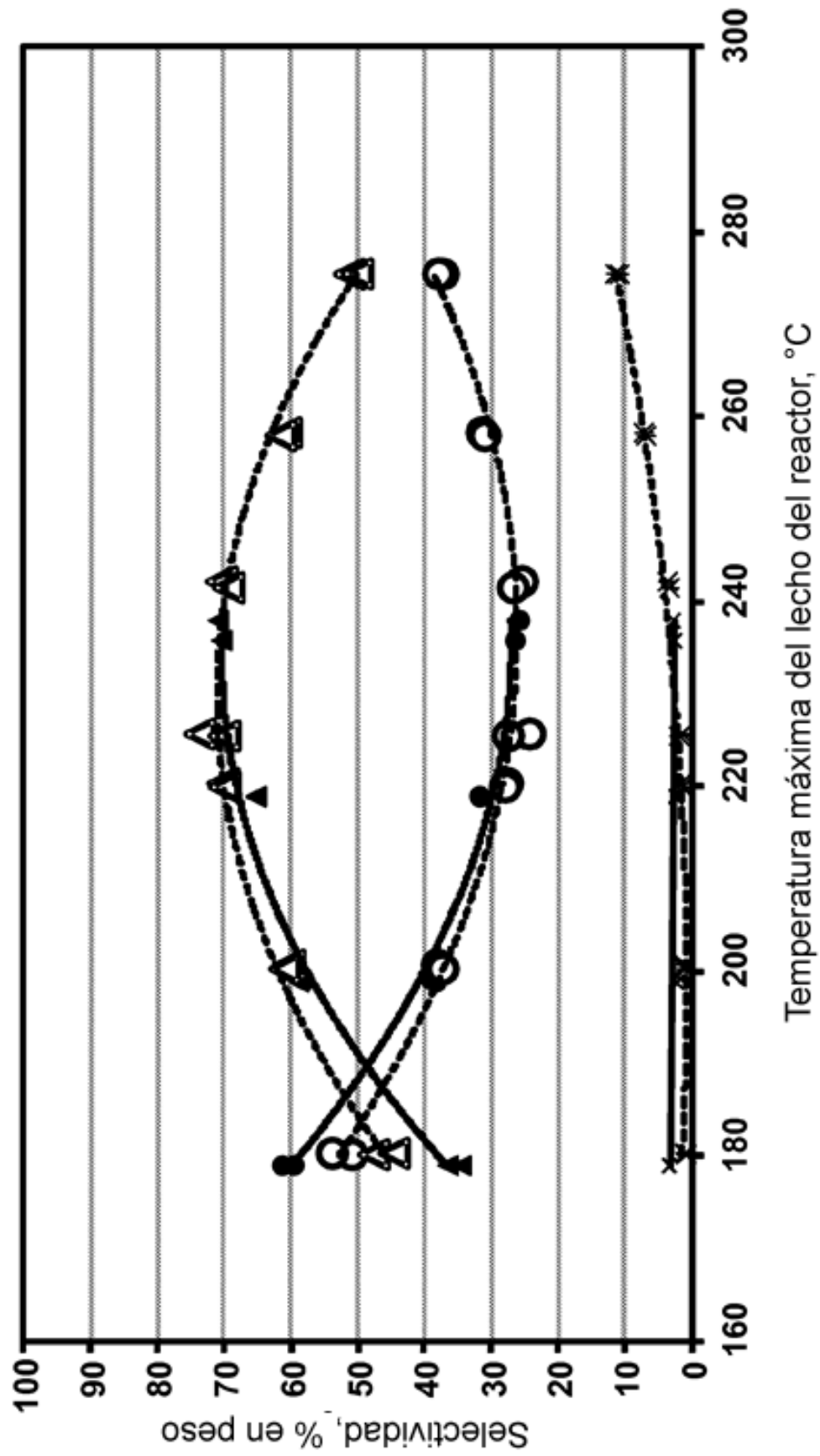


FIG. 9

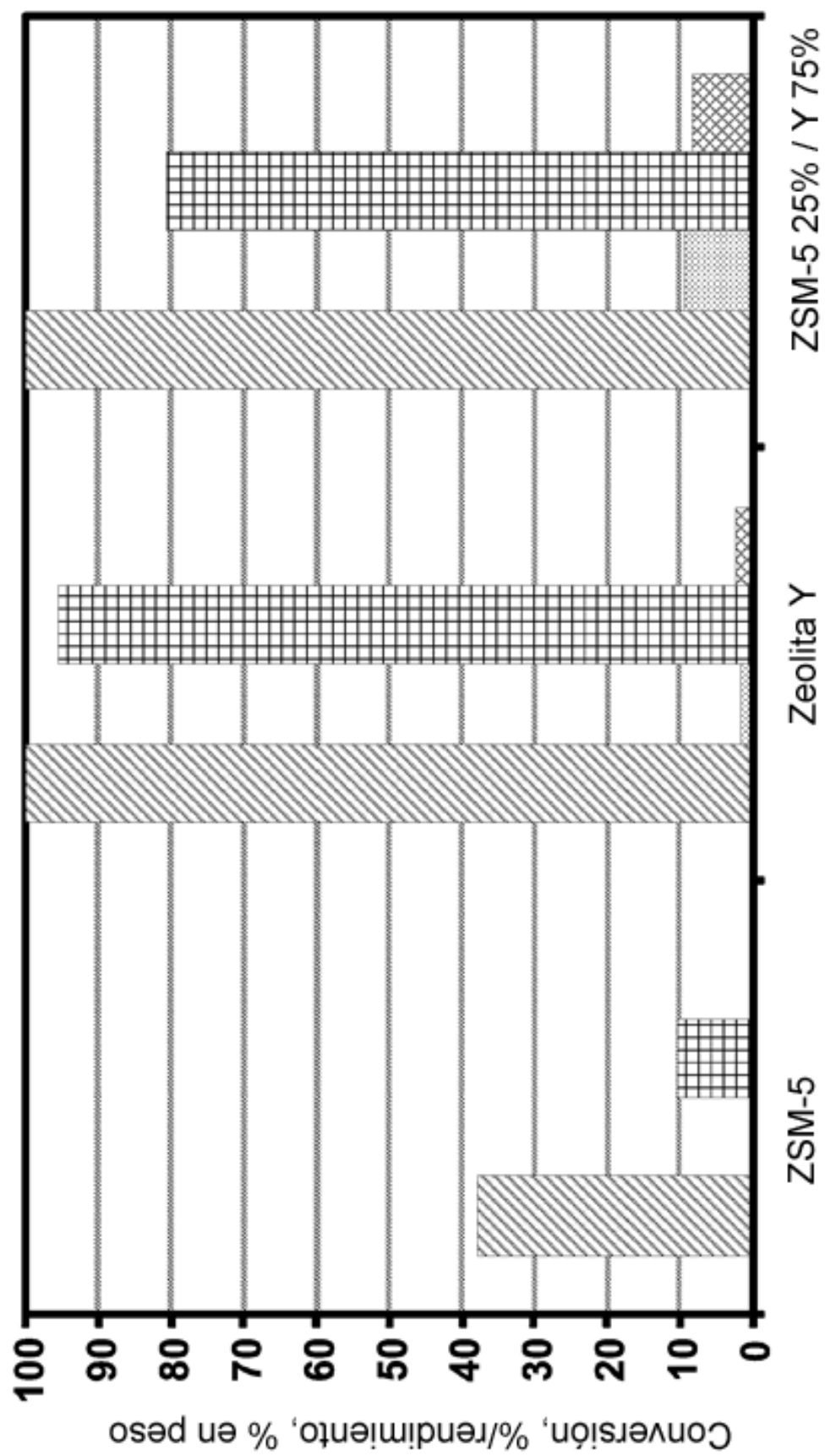


FIG. 10

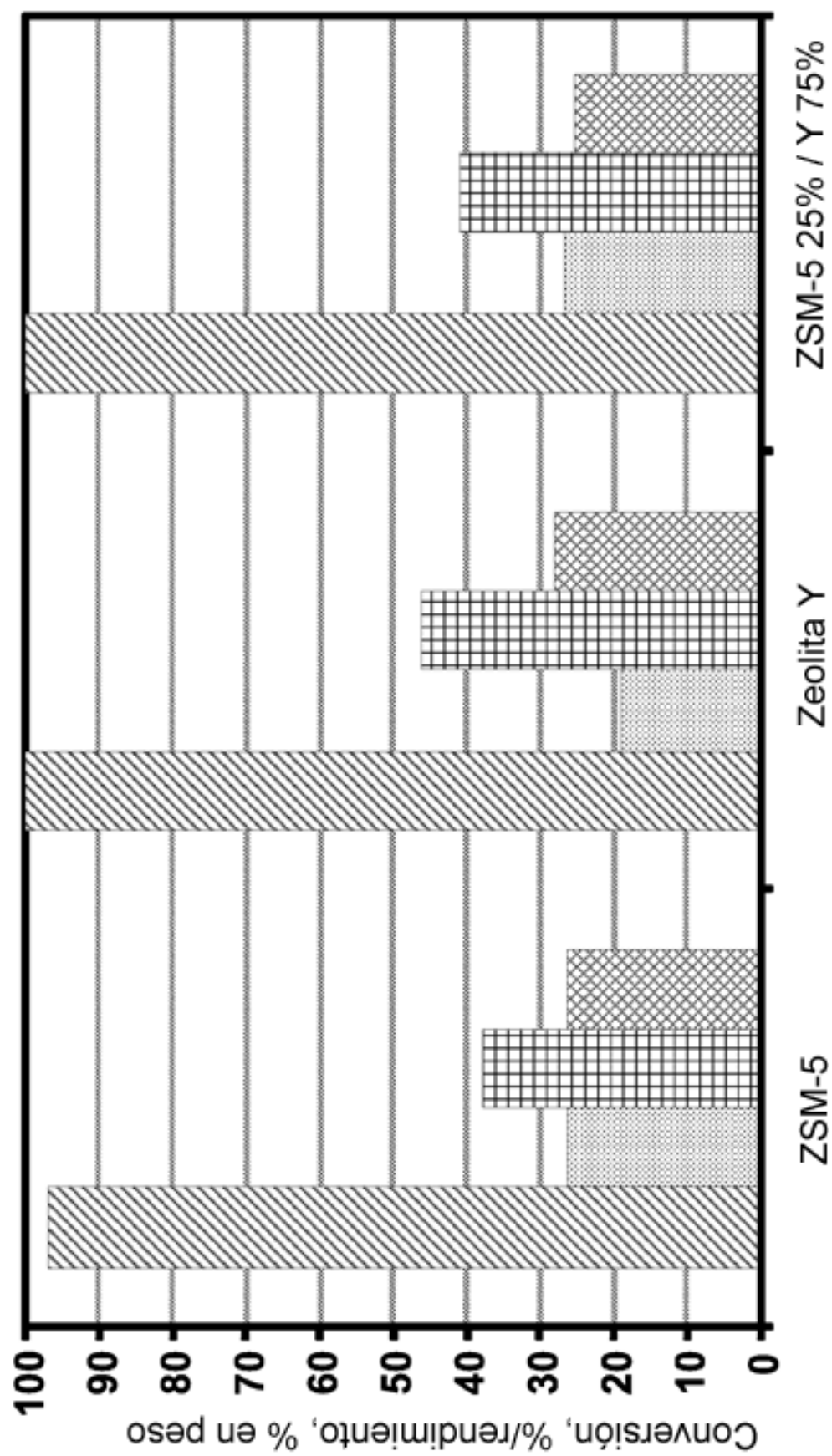


FIG. 11

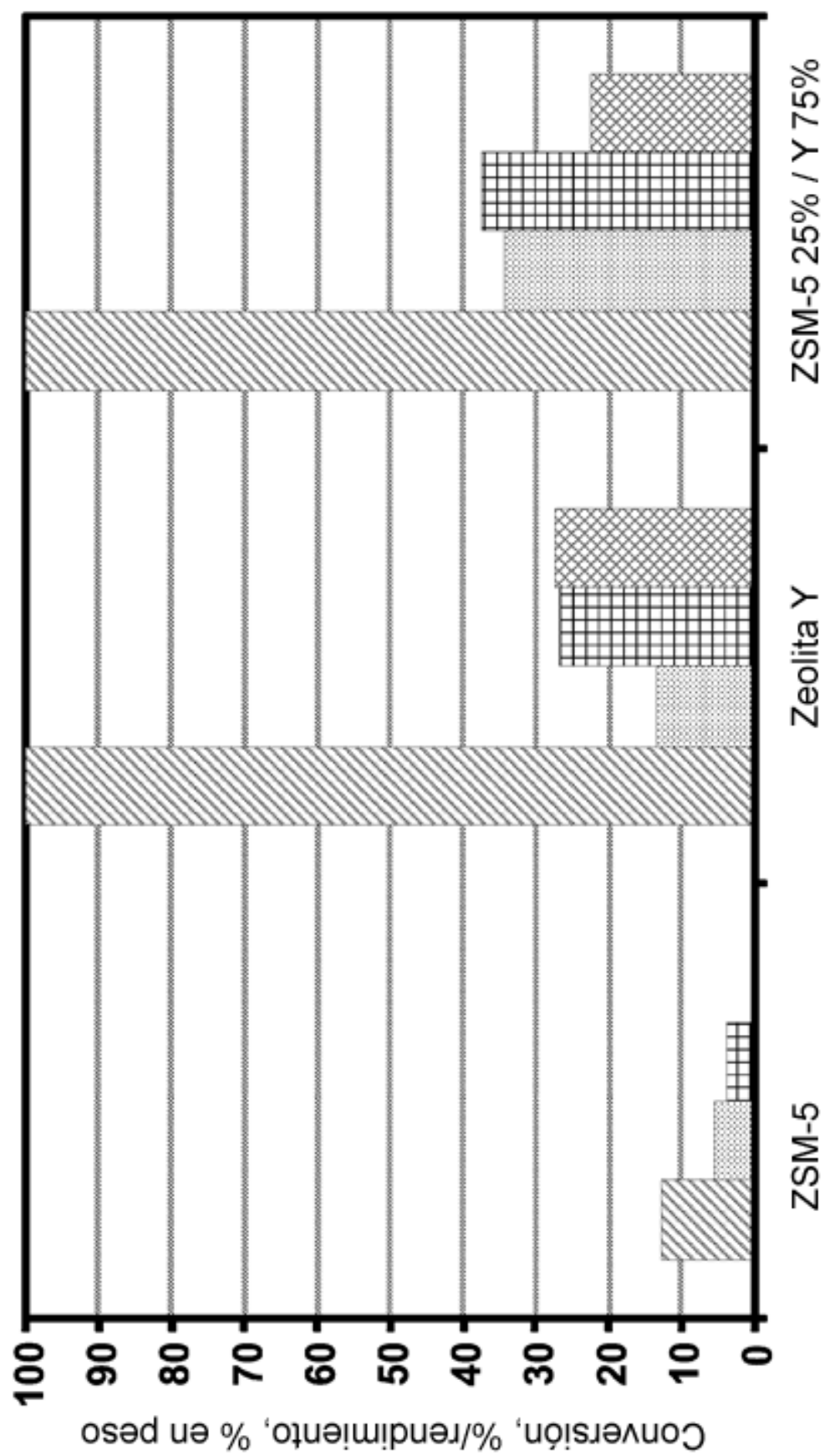


FIG. 12

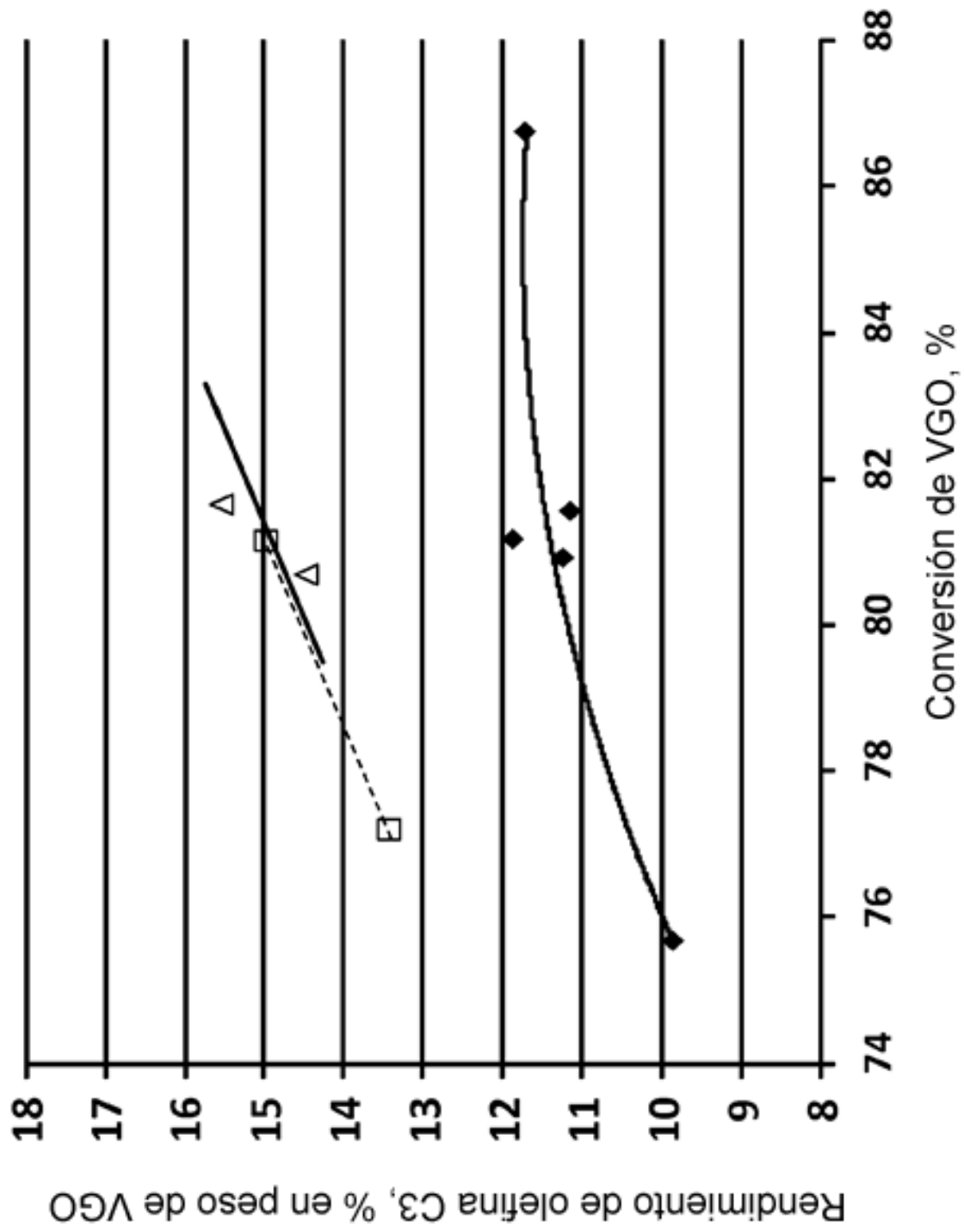


FIG. 13