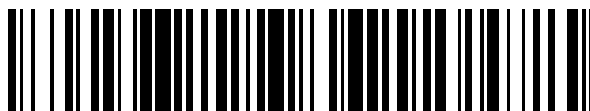


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 666**

51 Int. Cl.:

C10G 11/18	(2006.01)
C10G 50/00	(2006.01)
C10G 57/00	(2006.01)
C10G 57/02	(2006.01)
C07C 27/08	(2006.01)
C07C 2/12	(2006.01)
C07C 2/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2013 PCT/US2013/069417**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14074980**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2013 E 13853822 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2917306**

54 Título: **Proceso para oligomerizar olefinas ligeras que incluyen pentenos**

30 Prioridad:

12.11.2012 US 201261725302 P

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

28.10.2020

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.;
FREET, CHRISTIAN D.;
KRUPA, STEVEN L.;
VANDEN BUSSCHE, KURT M. y
KRUSE, TODD M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 790 666 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 oligomerizar olefinas ligeras que incluyen pentenos

Antecedentes

5 Cuando se oligomerizan olefinas ligeras dentro de una refinería, con frecuencia existe el deseo de tener la flexibilidad para fabricar gasolina de alto octanaje, diésel con alto contenido en cetano o una combinación de ambos. Sin embargo, los catalizadores que producen gasolina de alto octanaje generalmente producen productos que están altamente ramificados y dentro del intervalo del punto de ebullición de la gasolina. Este producto es muy indeseable para el diésel. Además, los catalizadores que producen diésel con alto contenido de cetano generalmente producen
10 productos que son más lineales y están en el intervalo del punto de ebullición del destilado. Esto da como resultado menos gasolina y de peor calidad debido a la naturaleza más lineal del producto que tiene un valor de octano más bajo.

La oligomerización de butenos se asocia a menudo con un deseo de obtener un alto rendimiento de productos de gasolina de alta calidad. Normalmente hay un límite en cuanto a lo que se puede lograr cuando se oligomerizan butenos. Cuando se oligomerizan butenos, se desea la dimerización para obtener material del intervalo de gasolina. Sin embargo, puede ocurrir una trimerización y una mayor oligomerización que puede producir material más pesado que la gasolina tal como el diésel. Los esfuerzos para producir diésel 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 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 al actuar como disolvente para lavar el catalizador de las especies más pesadas producidas. Además, la fase líquida proporciona una mayor concentración de olefinas a la superficie del catalizador para lograr una mayor actividad del catalizador. Típicamente, esta fase líquida en el reactor se mantiene hidrogenando parte del producto olefínico pesado y reciclando este producto parafínico a la entrada del reactor.

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

30 Los productos de oligomerización de olefinas son normalmente mezclas de, por ejemplo, dímeros, trímeros y oligómeros superiores de olefinas. Además, cada oligómero de olefina es en sí mismo generalmente una mezcla de isómeros, tanto de esqueleto como de localización del doble enlace. Los isómeros altamente ramificados son menos reactivos que los materiales lineales o ligeramente ramificados en muchas de las reacciones posteriores para las cuales los oligómeros se utilizan como materia prima. Esto también es cierto para los isómeros en los que el acceso al doble enlace está impedido estéricamente. Los tipos de olefinas de los oligómeros se pueden denominar según el grado de sustitución del doble enlace, de la manera siguiente:

Tabla 1

Tipo de olefina	Estructura	Descripción
I	$R-HC=CH_2$	Monosustituido
II	$R-HC=CH-R$	Disustituido
III	$RRC=CH_2$	Disustituido
IV	$RRC=CHR$	Trisustituido
V	$RRC=CRR$	Tetrasustituido

35 en donde R representa un grupo alquilo, siendo cada R el mismo o diferente. Los compuestos del Tipo I se describen a veces como α - o vinil olefinas y las de Tipo III como viniliden olefinas. Las de Tipo IV se subdividen a veces para proporcionar un Tipo IVA, en las que el acceso al doble enlace está menos impedido, y un Tipo IVB donde está más impedido.

40 El documento de Patente US 2005/222475 describe la oligomerización de olefinas C4 y C5 a partir de procesos de FCC en donde el efluente de la oligomerización se somete a fraccionamiento.

Compendio de la invención

Hemos descubierto un proceso para proporcionar una corriente de alimentación de oligomerización que comprende hidrocarburos y olefinas C5 junto con olefinas C4 a una zona de oligomerización. La corriente de alimentación de

oligomerización se puede obtener a partir de productos de FFC craqueados. Los hidrocarburos C5 sin reaccionar pueden reciclarse a la zona de oligomerización para mantener la fase líquida en la misma.

Un objetivo de la invención es proporcionar una fuente de parafinas que puedan reciclarse y separarse después fácilmente del producto olefínico.

- 5 Un objetivo de la invención es proporcionar una fuente de parafinas para reciclar sin saturar el producto olefínico pesado.

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 gráfico de la selectividad de olefinas C₈-C₁₁ versus la conversión de buteno normal.
 La Figura 4 es un gráfico de la selectividad de olefinas C₁₂₊ versus la conversión de buteno normal.
 La Figura 5 es un gráfico de la conversión de reactivo versus la conversión de buteno total.
 La Figura 6 es un gráfico de la conversión de buteno normal versus la temperatura del reactor.
 Las Figuras 7 y 8 son gráficos de la conversión de buteno versus la conversión de buteno total.
 La Figura 9 es un gráfico de la selectividad versus la temperatura máxima del lecho del reactor.
 Las Figuras 10-12 son gráficos de barras de la conversión y rendimiento para tres catalizadores diferentes.
 La Figura 13 es un gráfico del rendimiento de olefina C₃ versus la conversión de VGO.

Definiciones

- 10 Como se utiliza en la presente memoria, el término "corriente" puede incluir diversas moléculas de hidrocarburos y otras sustancias. Además, el término "corriente que comprende hidrocarburos C_x" o "corriente que comprende olefinas C_x" puede incluir una corriente que comprende moléculas de hidrocarburos u olefinas, respectivamente, con "x" número de átomos de carbono, adecuadamente una corriente con una mayoría de hidrocarburos u olefinas, respectivamente, con "x" número de átomos de carbono y preferiblemente una corriente con al menos el 75% en peso de moléculas de hidrocarburos u olefinas, respectivamente, con "x" número de átomos de carbono. Además, el
 15 término "corriente que comprende hidrocarburos C_{x+}" o "corriente que comprende olefinas C_{x+}" puede incluir una corriente que comprende una mayoría de moléculas de hidrocarburos u olefinas, respectivamente, con más de o igual a "x" átomos de carbono y adecuadamente menos del 10% en peso y preferiblemente menos del 1% en peso de moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con x-1 átomos de carbono. Por último, el término
 20 "corriente de 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 del 10% en peso y preferiblemente menos del 1% en peso de moléculas de hidrocarburo u olefina, respectivamente, con x+1 átomos de carbono.

- 25 Como se utiliza en la presente memoria, el término "zona" se puede referir a un área que incluye uno o más elementos de equipo y/o una o más subzonas. Los elementos de equipo pueden incluir uno o más reactores o recipientes de reactores, calentadores, intercambiadores, tuberías, bombas, compresores, controladores y columnas. Además, un elemento de equipo, tal como un reactor, secador o recipiente, puede incluir además una o más zonas o subzonas.

- 30 Como se utiliza en la presente memoria, el término "sustancialmente" puede significar una cantidad de al menos generalmente un 70%, preferiblemente un 80%, y óptimamente un 90%, en peso, de un compuesto o clase de compuestos en una corriente.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "gasolina" puede incluir hidrocarburos que tienen una temperatura de punto de ebullición en el intervalo de 25 ° a 200 °C a presión atmosférica.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "diésel" o "destilado" puede incluir hidrocarburos que tienen una temperatura de punto de ebullición en el intervalo de 150 ° a 400 °C y preferiblemente de 200 ° a 400 °C.

- 35 Como se utiliza en la presente memoria, el término "gasóleo de vacío" (VGO) puede incluir hidrocarburos que tienen una temperatura de ebullición en el intervalo de desde 343 ° hasta 552 °C.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "vapor" puede significar un gas o una dispersión que puede incluir o consistir en uno o más hidrocarburos.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “corriente superior” puede significar una corriente retirada cerca o en la parte superior de un recipiente, tal como una columna.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “corriente inferior” puede significar una corriente retirada cerca o en la parte inferior de un recipiente, tal como una columna.

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

Como se utiliza en la presente memoria, “anular” con respecto a un recipiente o una zona significa que una corriente no pasa a través del recipiente o zona anulada, aunque puede pasar a través de un recipiente o zona que no está designada como anulada.

- 10 El término “comunicación” significa que el flujo de material está operativamente permitido entre los componentes enumerados.

El término “comunicación posterior” significa que al menos una parte del material que fluye hacia el objetivo en la comunicación posterior puede fluir operativamente desde el objeto con el que se comunica.

- 15 El término “comunicación anterior” significa que al menos una parte del material que fluye desde el objetivo en la comunicación anterior puede fluir operativamente desde el objeto con el que se comunica.

El término “comunicación directa” significa que el flujo del componente anterior entra en el componente posterior sin sufrir un cambio de la composición debido al fraccionamiento físico o la conversión química.

- 20 El término “columna” significa una columna o columnas de destilación para separar uno o más componentes de diferentes volatilidades. A menos que se indique lo contrario, cada columna incluye un condensador en la parte superior de la columna para condensar y refluir una parte de una corriente superior de retorno a la parte superior de la columna y un calentador en la parte inferior de la columna para vaporizar y enviar una parte de una corriente inferior de retorno al fondo de la columna. Las alimentaciones a las columnas pueden precalentarse. La presión máxima es la presión del vapor superior a la salida de la columna. La temperatura del fondo es la temperatura de salida inferior del líquido. Las líneas superiores y las líneas inferiores se refieren a las líneas netas desde la columna posterior del reflujo o vuelven a hervir a la columna.
- 25

Como se utiliza en la presente memoria, el término “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 utilizando las ecuaciones proporcionada en la norma ASTM D1160 apéndice A7 titulada “Practice for Converting Observed Vapor Temperatures to Atmospheric Equivalent Temperatures”.

- 30 Como se utiliza en la presente memoria, “tomar una corriente de” significa que se toma parte o la totalidad de la corriente original.

Descripción detallada

- 35 La presente descripción es un proceso que se puede utilizar en un primer modo para producir principalmente gasolina, en un segundo modo para producir principalmente diésel y en un tercer modo para producir principalmente propileno. La gasolina, el diésel y el propileno se producen en los tres modos, pero cada modo maximiza el producto primario deseado. El proceso se puede describir con referencia a los cuatro componentes mostrados en la Figura 1: una zona de craqueo catalítico fluido (FCC) 20, 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 en la presente memoria se presentan realizaciones específicas a modo de ejemplo.
- 40

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

- 45 Una materia prima convencional de FCC y una materia prima de hidrocarburos de mayor ebullición son una alimentación adecuada de hidrocarburos de FCC 24 para el primer reactor de FCC. La más común de dichas materias primas convencionales es un VGO. Las materias primas de hidrocarburos de mayor ebullición a las que se puede aplicar esta invención incluyen el fondo pesado del petróleo crudo, petróleo crudo del betún pesado, aceite de esquisto bituminoso, extracto de arena de alquitrán, residuos desasfaltados, productos de licuefacción del carbón, crudos atmosféricos y al vacío y mezclas de los mismos. La alimentación de FCC 24 puede incluir una corriente de reciclaje 280 que se describirá más adelante.

- 50 El primer reactor de FCC 22 puede incluir un primer reactor de tubo vertical 26 y un primer recipiente reactor 28. Una tubería del catalizador regenerador 32 suministra catalizador regenerado desde el recipiente regenerador 30 al reactor de tubo vertical 26. Un medio de fluidización tal como una corriente desde un distribuidor 34 impulsa una corriente de catalizador regenerado hacia arriba a través del primer reactor de tubo vertical 26. Al menos un distribuidor de alimentación inyecta la primera alimentación de hidrocarburos en una primera línea de alimentación

de hidrocarburos 24, preferiblemente con un gas de atomización inerte tal como una corriente, a través de la corriente que fluye de partículas de catalizador para distribuir la alimentación de hidrocarburos al primer reactor de tubo vertical 26. Al entrar en contacto la alimentación de hidrocarburos con el catalizador en el primer reactor de tubo vertical 26, la alimentación de hidrocarburos más pesados se craquea para producir productos craqueados gaseosos más ligeros mientras se deposita el coque sobre las partículas de catalizador para producir el catalizador gastado.

La mezcla resultante de producto gaseoso de hidrocarburos y catalizador gastado continúa hacia arriba a través del primer reactor de tubo vertical 26 y se recibe en el primer recipiente reactor 28 en el que se separan el catalizador gastado y el producto gaseoso. Los brazos de desacoplamiento descargan la mezcla de gas y catalizador desde la parte superior del primer reactor de tubo vertical 26 a través de los puertos de salida 36 en un recipiente de desacoplamiento 38 que efectúa la separación parcial de gases del catalizador. Un conducto de transporte lleva los vapores de hidrocarburos, los medios de separación y el catalizador arrastrado a uno o más ciclones 42 en el primer recipiente reactor 28 que separa el catalizador gastado de la corriente de producto gaseoso de hidrocarburos. Los conductos de gas entregan corrientes gaseosas craqueadas de hidrocarburos separadas desde los ciclones 42 a una cámara colectora 44 para el paso de una corriente de producto craqueado a una primera línea de producto craqueado 46 a través de una boquilla de salida y finalmente a la zona de recuperación de FCC 100 para la recuperación del producto.

Los Diplegs descargan el catalizador de los ciclones 42 en un lecho inferior en el primer recipiente reactor 28. El catalizador con hidrocarburos adsorbidos o arrastrados puede eventualmente pasar del lecho inferior a una sección de extracción 48 a través de los puertos 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 extracción 48 a través de un lecho. Un distribuidor de fluidificación suministra gas de fluidificación inerte, típicamente vapor, a la sección de extracción 48. La sección de extracción 48 contiene deflectores y otro equipo para promover el contacto entre un gas de extracción y el catalizador. El catalizador gastado extraído abandona la sección de extracción 48 del recipiente de desacoplamiento 38 del primer recipiente reactor 28 extraído de hidrocarburos. Una primera parte del catalizador gastado, preferiblemente extraído, sale del recipiente de desacoplamiento 38 del primer recipiente reactor 28 a través de un conducto de catalizador gastado 50 y pasa al recipiente regenerador 30. Una segunda parte del catalizador gastado puede recircularse en el conducto de reciclaje 52 desde el recipiente de desacoplamiento 38 de retorno a una base del primer reactor de tubo vertical 26 a una velocidad regulada por una válvula deslizante para volver a conectar la alimentación sin experimentar regeneración.

El primer reactor de tubo vertical 26 puede operar a cualquier temperatura adecuada, y típicamente opera a una temperatura de 150 °C a 580 °C en el tubo vertical de salida 36. La presión del primer reactor de tubo vertical es desde 69 hasta 517 kPa (calibre) (10 a 75 psig) pero típicamente menos de 275 kPa (calibre) (40 psig). La relación catalizador-petróleo, basada en el peso del catalizador y los hidrocarburos de alimentación que ingresan al tubo vertical, puede variar hasta 30:1, pero generalmente está entre 4:1 y 10:1. La corriente puede pasar al primer reactor de tubo vertical 26 y el primer recipiente reactor 28 a una velocidad entre 2 y 7% en peso para la producción máxima de gasolina y 10 a 15% en peso para la producción máxima de olefinas ligeras. El tiempo de residencia promedio del catalizador en el tubo vertical puede ser inferior a 5 segundos.

El catalizador en el primer reactor 22 puede ser un único catalizador o una mezcla de diferentes catalizadores. Normalmente, el catalizador incluye dos catalizadores, a saber, un primer catalizador de FCC y un segundo catalizador de FCC. Dicha mezcla catalítica se describe, por ejemplo, en el documento de Patente US 7,312,370 B2. Generalmente, el primer catalizador de FCC puede incluir cualquiera de los catalizadores bien conocidos que se utilizan en la técnica de FCC. Preferiblemente, el primer catalizador de FCC incluye una zeolita de poro grande, tal como una zeolita del tipo Y, un material de alúmina activa, un material aglutinante, que incluye sílice o alúmina, y un relleno inerte tal como caolín.

Típicamente, las zeolitas apropiadas para el primer catalizador de FCC tienen un tamaño de poro promedio grande, normalmente con aberturas de más de 0,7 nm de diámetro efectivo definido por más de 10, y típicamente 12, anillos 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 de FCC, tal como la parte de zeolita, puede tener cualquier cantidad adecuada de un metal de tierras raras u óxido de metales de tierras raras.

El segundo catalizador de FCC puede incluir un catalizador de zeolita de poro medio o más pequeño, tal como el ejemplificado por 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 y más pequeño adecuadas incluyen ferrierita, y erionita. Preferiblemente, el segundo componente tiene zeolita de poro medio o más pequeño dispersa 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 en zeolita cristalina del 10 al 50% en peso o más, y un contenido de material de matriz del 50 al 90% en peso. Los catalizadores que contienen al menos un 40% en peso de material de zeolita cristalina son típicos, y se pueden utilizar aquellos con contenido de zeolita cristalina mayor. Generalmente, zeolitas de poro medio o más pequeño se caracterizan por tener un diámetro de apertura de poro efectivo de menos de o igual a 0,7 nm y anillos de 10 o menos miembros. Preferiblemente, el segundo componente de catalizador de 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.

ES 2 790 666 T3

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

El recipiente regenerador 30 está en una comunicación posterior con el primer recipiente reactor 28. En el recipiente regenerador 30, el coque se quema desde la parte de catalizador gastado suministrado al recipiente regenerador 30 por contacto con un gas que contiene oxígeno tal como aire para regenerar el catalizador. El conducto de catalizador gastado 50 alimenta el catalizador gastado al recipiente regenerador 30. El catalizador gastado del primer recipiente reactor 28 contiene normalmente carbono en una cantidad del 0,2 al 2% en peso, que está presente en forma de coque. Un gas de combustión que contiene oxígeno, típicamente aire, entra a la cámara inferior 54 del recipiente regenerador 30 a través de un conducto y es distribuido mediante un distribuidor 56. Cuando el gas de combustión entra a la cámara inferior 54, se pone en contacto con el catalizador gastado que entra desde el conducto catalítico 50 y eleva el catalizador a una velocidad superficial de gas de combustión en la cámara inferior 54 de quizás 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 (3 a 20 lb/ft³) y una velocidad de gas superficial de 1,1 a 2,2 m/s (3,5 a 7 ft/s). El oxígeno en el gas de combustión entra en contacto con el catalizador gastado y quema 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 troncocónica al transporte, una sección de tubo vertical 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 tubo vertical hacia el interior de la cámara superior 60. El catalizador sustancialmente completo o parcialmente regenerado puede salir de la parte superior de la sección del tubo vertical de transporte. La descarga se efectúa a través de un dispositivo de desacoplamiento 58 que separa la mayoría del catalizador regenerado del gas de combustión. El catalizador y el gas salen hacia abajo desde el dispositivo de desacoplamiento 58. La pérdida repentina de impulso y la inversión del flujo hacia abajo hacen que la mayoría del catalizador más pesado caiga sobre el lecho de catalizador denso y el gas de combustión más ligero y una pequeña parte del catalizador aún se arrastre hacia allí para ascender hacia arriba a la cámara superior 60. Los ciclones 62 separan además el catalizador del gas ascendente y depositan el catalizador a través de las patas de inmersión en un lecho de catalizador denso. El gas de salida sale de los ciclones 62 a través de un conducto de gas y se acumula en una cámara impelente 64 para pasar a una boquilla de salida del recipiente regenerador 30. Las densidades de catalizador en el lecho de catalizador denso se mantienen típicamente dentro de un intervalo desde 640 hasta 960 Kg/m³ (40 a 60 lb/ft³).

El recipiente regenerador 30 tiene típicamente una temperatura de 594 ° a 704 °C (1100 ° a 1300 °F) en la cámara inferior 54 y 649 ° a 760 °C (1200 ° a 1400 °F) en la cámara superior 60. El catalizador regenerado del lecho de catalizador denso se transporta a través de una tubería de catalizador regenerado 32 desde el recipiente regenerador 30 de retorno al primer reactor de tubo vertical 26 a través de la válvula e control donde nuevamente se pone en contacto con la primera alimentación en la línea 24 a medida que 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 fluido de extracción, sale del primer recipiente reactor 28 a través de una boquilla de salida. La primera corriente de productos craqueados en la línea 46 puede someterse a un tratamiento adicional para eliminar las partículas finas de catalizador o para preparar más 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 una comunicación posterior con la zona de FCC 20. La zona de recuperación de FCC 100 incluye típicamente 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 otros equipos de separación. La zona de recuperación de FCC 100 puede recuperar una corriente de producto de propileno en la línea 102 de propileno, una corriente de gasolina en la línea 104 de gasolina, una corriente de olefina ligera en la línea 106 de olefina ligera y una corriente de LCO en la línea 107 de LCO entre otras a partir de 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 tienen hidrocarburos C₅ incluyendo olefinas C₅.

Una corriente de reciclaje de FCC en la línea de reciclaje 280 suministra una corriente de reciclaje de FCC a la zona de FCC 20. La corriente de reciclaje de FCC se dirige a una primera línea de reciclaje de FCC 202 con la válvula de control 202' abierta al respecto. En un aspecto, la corriente de reciclaje de FCC se puede dirigir a una segunda línea de reciclaje de FCC opcional 204 con la válvula de control 204' abierta al respecto. La primera línea de reciclaje de FCC 202 suministra la primera corriente de reciclaje de FCC al primer reactor de FCC 22 en un aspecto al tubo vertical 26 a una altura por encima de la primera alimentación de hidrocarburos en la línea 24. La segunda línea de

reciclaje de FCC 204 suministra la segunda corriente de reciclaje de FCC al segundo reactor de FCC 70. Normalmente, ambas válvulas de control 202' y 204' no se abrirán al mismo tiempo, por lo que la corriente de reciclaje de FCC pasa a través de solo una de la primera línea de reciclaje de FCC 202 y la segunda línea de reciclaje de FCC 204. Sin embargo, se contempla la alimentación a través de ambos.

5 La segunda corriente de reciclaje de FCC se puede alimentar al segundo reactor de FCC 70 en la segunda línea de reciclaje de FCC 204 mediante el distribuidor de alimentación 72. El segundo reactor de FCC 70 puede incluir un
 10 segundo reactor de tubo vertical 74. La segunda corriente de reciclaje de FCC se pone en contacto con el catalizador suministrado al segundo reactor de tubo vertical 74 mediante una tubería de retorno de catalizador 76 para producir productos craqueados mejorados. El catalizador puede fluidificarse mediante un gas inerte tal como
 15 una corriente a partir del distribuidor 78. Generalmente, el segundo reactor de FCC 70 puede operar bajo condiciones para convertir la segunda corriente de reciclaje de FCC en segundos productos craqueados tales como etileno y propileno. Un segundo recipiente reactor 80 está en comunicación posterior con el segundo reactor de tubo vertical 74 para recibir los segundos productos craqueados y catalizador del segundo reactor de tubo vertical. La
 20 mezcla de gases, segundos hidrocarburos de productos craqueados y catalizador continúa hacia arriba a través del segundo reactor de tubo vertical 74 y se recibe en el segundo recipiente reactor 80 en el que se separa el catalizador y gases, de los segundos productos craqueados. Un par de brazos de desacoplamiento pueden descargar tangencial y horizontalmente la mezcla de gas y catalizador desde la parte superior del segundo reactor de tubo vertical 74 a través de uno o más puertos de salida 82 (solo se muestra uno) en un segundo recipiente reactor 80 que realiza la separación parcial de gases del catalizador. El catalizador puede caer a un lecho de catalizador denso dentro del segundo recipiente reactor 80. Los ciclones 84 en el segundo recipiente reactor 80
 25 pueden separar además el catalizador de los segundos productos craqueados. Después, una segunda corriente de productos craqueados se puede eliminar del segundo reactor de FCC 70 a través de una salida en una segunda línea de productos craqueados 86 en comunicación posterior con el segundo reactor de tubo vertical 74. La segunda corriente de producto craqueado en la línea 86 se alimenta 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 a través de un tubo de catalizador de reciclaje 76 desde el segundo recipiente reactor 80 regulado por una válvula de control de retorno al segundo reactor de tubo vertical 74 para ponerse en contacto con la segunda corriente de reciclaje de FCC.

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

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

40 La misma composición de catalizador se puede utilizar en ambos reactores 22 y 70. Sin embargo, si se desea una proporción mayor del segundo catalizador de FCC de zeolita de poro pequeño a mediano en el segundo reactor de FCC 70 que el primer catalizador de FCC de zeolita de poro grande, el catalizador de reemplazo añadido al segundo reactor de FCC 70 puede comprender una proporción más alta del segundo catalizador de FCC. Debido a que el segundo catalizador de FCC no pierde actividad tan rápido como el primer catalizador de FCC, debe enviarse menos
 45 de las existencias del segundo catalizador al regenerador de catalizador 30 en la línea 90 desde el segundo recipiente reactor 80, pero pueden reciclarse más existencias de catalizador al reactor de tubo vertical 74 en el conducto de retorno 76 sin regeneración para mantener un alto nivel del segundo catalizador de FCC en el segundo reactor 70.

50 El segundo reactor de tubo vertical 74 puede operar 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 reactor de tubo vertical 74 puede ser menor de 3 segundos y preferiblemente es menor de 1 segundo. Ejemplos de reactores de tubo vertical y condiciones de operación se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente US 2008/0035527 A1 y US 7,261,807 B2.

55 Antes de que los productos craqueados se puedan alimentar a la zona de oligomerización 130, la corriente de olefinas ligeras en la línea de olefinas ligeras 106 puede necesitar purificación. Muchas impurezas en la corriente de olefinas ligeras en la línea de olefinas ligeras 106 pueden envenenar el catalizador de oligomerización. El dióxido de carbono y amoniaco pueden atacar sitios ácidos en el catalizador. Los compuestos que contienen azufre, los compuestos oxigenados y los nitrilos pueden dañar el catalizador de oligomerización. Acetilenos y diolefinas pueden polimerizar y producir gomas en el catalizador o el equipo. En consecuencia, la corriente de olefinas ligeras que
 60

comprende la corriente de alimentación de oligomerización en la línea de olefinas ligeras 106 se pueden purificar en una zona de purificación opcional 110.

5 La corriente de olefinas ligeras en la línea de olefina ligera 106 se puede introducir en una unidad de extracción de mercaptano opcional 112 para eliminar mercaptanos a concentraciones más bajas. En la unidad de extracción de mercaptanos 112, la alimentación de olefinas ligeras se puede lavar previamente en un recipiente de prelavado opcional que contiene un álcali acuoso para convertir cualquier sulfuro de hidrógeno a sal de sulfuro la cual es soluble en la corriente alcalina acuosa. La corriente de olefinas ligeras, convertida ahora de cualquier sulfuro de hidrógeno, se pone en contacto con una corriente alcalina acuosa más concentrada en un recipiente extractor. Los mercaptanos en la corriente de olefinas ligeras reaccionan con álcalis para dar mercaptidos. Una corriente de olefinas ligeras extraídas pobre en mercaptanos pasa por encima de la columna de extracción y puede mezclarse con un disolvente que elimina COS en una ruta a un sedimentador de disolvente COS opcional. El COS se elimina con el disolvente del fondo del sedimentador, mientras que la corriente de olefinas ligeras superior se puede alimentar a un recipiente de lavado con agua opcional para eliminar el álcali restante y producir una corriente de olefinas ligeras pobres en azufre en la línea 114. El álcali rico en mercaptidos del recipiente extractor recibe una inyección de aire y un catalizador tal como ftalocianina a medida que pasa del recipiente extractor a un recipiente de oxidación para la regeneración. La oxidación de los mercaptidos a disulfuros utilizando un catalizador regenera la disolución alcalina. Un separador de disulfuro recibe la disolución alcalina rica en disulfuros del recipiente de oxidación. El separador de disulfuro ventila el exceso de aire y decanta los disulfuros de la disolución alcalina antes de drenar la disolución alcalina regenerada, lavar con aceite para eliminar los disulfuros restantes y devolver al recipiente extractor. Además, se contempla la eliminación adicional de disulfuros de la corriente alcalina regenerada. Los disulfuros se pasan por un filtro de arena y se eliminan en el proceso. Para obtener más información sobre la extracción de mercaptano, puede hacerse referencia al documento de Patente US 7,326,333 B2.

25 Para evitar la polimerización y el engomado en el reactor de oligomerización que puede inhibir el rendimiento del equipo y del catalizador, se desea minimizar las diolefinas y acetilenos en la alimentación de olefinas ligeras en la línea 114. La conversión de diolefinas a hidrocarburos de monoolefinas se puede lograr mediante la hidrogenación selectiva de la corriente pobre en azufre con un reactor de hidrogenación selectivo convencional 116. El hidrógeno se puede añadir a la corriente de olefinas ligeras purificadas en la línea 118.

30 El catalizador de hidrogenación selectivo puede comprender un material de soporte de alúmina que tiene preferiblemente un área superficial total mayor de 150 m²/g, con la mayor parte del volumen total de poros del catalizador proporcionado por poros con diámetros promedio de más de 600 angstroms, y que contiene depósitos superficiales de 1,0 a 25,0% en peso de níquel y 0,1 a 1,0% en peso de azufre tal como se describe en el documento de Patente US 4,695,560. Las esferas que tienen un diámetro entre 0,4 y 6,4 mm (1/64 y 1/4 pulgadas) se pueden hacer dejando caer un aceite de alúmina gelificada. La solución de alúmina se puede formar por digestión de aluminio metálico con una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno al 12% en peso para producir una disolución de cloruro de aluminio. El componente de níquel se puede añadir al catalizador durante la formación de la esfera o por inmersión de las esferas de aluminio calcinadas en una disolución acuosa de un compuesto de níquel seguido de secado, calcinado, purga y reducción. Las esferas de alúmina que contienen níquel pueden ser sulfuradas. También se puede utilizar un catalizador de paladio como catalizador de hidrogenación selectiva.

40 El proceso de hidrogenación selectiva se lleva a cabo normalmente en condiciones de hidrogenación relativamente suaves. Estas condiciones normalmente darán como resultado que los hidrocarburos estén presentes como materiales en fase líquida. Los reactivos se mantendrán normalmente bajo la presión mínima suficiente para mantener los reactivos como hidrocarburos en fase líquida lo que permite que el hidrógeno se disuelva en la alimentación de olefinas ligeras. Por lo tanto, un amplio intervalo de presiones operativas adecuadas se extiende desde 276 (40 psig) hasta 5516 kPa (800 psig). Se debe emplear una temperatura relativamente moderada entre 25 °C (77 °F) y 350 °C (662 °F). La velocidad espacial líquida por hora de los reactivos a través del catalizador de hidrogenación selectiva debería estar por encima de 1,0 hr⁻¹. Preferiblemente, está entre 5,0 y 35,0 hr⁻¹. La relación de hidrógeno a hidrocarburos diolefínicos se puede mantener entre 0,75:1 y 1,8:1. El reactor de hidrogenación es preferiblemente un lecho cilíndrico fijo de catalizador a través del cual los reactivos se mueven en una dirección vertical.

50 Una corriente de olefinas ligeras purificada empobrecida en compuestos que contienen azufre, diolefinas y acetilenos sale del reactor de hidrogenación selectiva 116 en la línea 120. Opcionalmente la corriente de olefinas ligeras empobrecida en azufre y diolefina en la línea 120 puede introducirse en una unidad opcional de eliminación de nitrilos (NRU) tal como una unidad de lavado con agua 122 para reducir la concentración de oxigenados y nitrilos en la corriente de olefinas ligeras en la línea 120. Se introduce agua en la unidad de lavado con agua en la línea 124. Una corriente acuosa rica en oxigenados y nitrilos en la línea 126 sale de la unidad de lavado con agua 122 y se puede procesar adicionalmente. Un secador puede seguir a la unidad de lavado con agua 122. Se pueden utilizar otras NRUs en lugar de la unidad de lavado con agua. Una NRU puede consistir en un grupo de lechos regenerables que adsorben los nitrilos y otros componentes de nitrógeno de la corriente de olefinas ligeras empobrecida en diolefinas. Se pueden encontrar ejemplos de NRU en los documentos de Patente US 4,831,206, US 5,120,881 y US 5,271,835.

Se proporciona una corriente de alimentación de oligomerización de olefinas ligeras purificadas, tal vez empobrecida en compuestos que contienen azufre, diolefinas y/u oxigenados y nitrilos en la corriente de alimentación de oligomerización en la línea 128. La corriente de alimentación de oligomerización de olefinas ligeras en la línea 128 se puede obtener a partir de la corriente de producto craqueado en las líneas 46 y/o 86, por lo que puede tener una comunicación posterior con la zona de FCC 20. La corriente de alimentación de oligomerización no necesita obtenerse de una corriente de producto de FCC craqueado, sino que puede provenir de otra fuente. El reactor selectivo de hidrogenación 116 está en comunicación anterior con la línea de corriente de alimentación de oligomerización 128. 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 isobutenos. La corriente de alimentación de oligomerización en la línea de corriente de alimentación de oligomerización 128 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 del 20 al 80% en peso de olefinas y adecuadamente del 40 al 75% en peso de olefinas. En un aspecto, del 55 al 75% en peso de las olefinas pueden ser butenos y del 25 al 45% en peso de las olefinas pueden ser pentenos. Tanto como el 10% en peso, adecuadamente el 20% en peso, típicamente el 25% en peso y más típicamente el 30% en peso de la alimentación de oligomerización pueden ser olefinas C₅.

La línea de alimentación de oligomerización 128 alimenta la corriente de alimentación de oligomerización a una zona de oligomerización 130 que puede estar en comunicación posterior con la zona de recuperación de FCC 100. La corriente de alimentación de oligomerización en la línea de alimentación de oligomerización 128 se puede mezclar con corrientes de reciclaje de las líneas 226 y 246 antes de entrar en la zona de 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 posterior con el conducto de alimentación de oligomerización 132.

En un aspecto, una corriente de retorno del oligomerato en la línea de retorno del oligomerato 231 que se describirá más adelante se puede mezclar con la corriente de alimentación de oligomerización en el conducto de alimentación de oligomerización 132 en una primera línea de alimentación de oligomerización mixta 133. La corriente de alimentación de oligomerización en la línea 133 puede comprender del 10 al 50% en peso de olefinas y adecuadamente del 25 al 40% en peso de olefinas si la corriente de retorno del oligomerato de la línea de retorno del oligomerato 231 se mezcla con la corriente de alimentación de oligomerización. En consecuencia, la corriente de alimentación de oligomerización puede comprender no más del 38% en peso de buteno y en otro aspecto, la corriente de alimentación de oligomerización puede comprender no más del 23% en peso de penteno. La corriente de alimentación de oligomerización a la zona de oligomerización 130 en el conducto de alimentación de oligomerización mixto 133 puede comprender al menos el 10% en peso de buteno, al menos el 5% en peso de penteno y preferiblemente no más del 1% en peso de hexeno. En un aspecto adicional, la corriente de alimentación de oligomerización puede comprender no más del 0,1% en peso de hexeno y no más del 0,1% en peso de propileno. Al menos el 40% en peso del buteno en la corriente de alimentación de oligomerización puede ser buteno normal. En un aspecto, puede ser que no más del 70% en peso de la corriente de alimentación de oligomerización sea buteno normal. Al menos el 40% en peso del penteno en la corriente de alimentación de oligomerización puede ser penteno normal. En un aspecto, no más del 70% en peso de la corriente de alimentación de oligomerización en el conducto de alimentación de oligomerización mixto 133 puede ser penteno normal.

La zona del 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 eliminar los venenos del catalizador que no se muestran. El primer reactor de oligomerización 138 contiene el catalizador de oligomerización. Una corriente de alimentación de oligomerización se puede precalentar antes de entrar en el primer reactor de oligomerización 138 en una zona de reactor de oligomerización 140. El primer reactor de oligomerización 138 puede contener un primer lecho catalítico 142 del 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 catalítico, 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 de alimentación de oligomerización se oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerato que comprende dímeros y trímeros de olefinas C₄. Las olefinas C₅ que pueden estar presentes en la corriente de alimentación de oligomerización oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerato que comprende dímeros y trímeros de olefinas C₅ y co-oligomerizan con olefinas C₄ para dar olefinas C₉. La oligomerización produce otros oligómeros con número de carbonos adicionales.

Hemos encontrado que la adición de olefinas C₅ a la alimentación al reactor de oligomerización reduce la oligomerización a material de intervalo de destilado más pesado. Esto es contra intuitivo ya que uno puede esperar que las olefinas C₅ más pesadas conduzcan a la formación de más material de intervalo destilado. Sin embargo, cuando las olefinas C₅ dimerizan consigo mismas o co-dimerizan con olefinas C₄, las olefinas C₉ y olefinas C₁₀ producidas no continúan oligomerizándose tan rápidamente como las olefinas C₈ producidas a partir de la dimerización de olefinas C₄. Por lo tanto, la cantidad de gasolina neta producida se puede aumentar. Además, las olefinas C₉ y las olefinas C₁₀ resultantes en el producto tienen un índice de octano muy alto.

El efluente de oligomerización del primer lecho 142 se puede enfriar opcionalmente con un líquido tal como el oligomerato reciclado antes de entrar en el lecho adicional 144, y/o el efluente de oligomerización del lecho adicional 144 del catalizador de oligomerización se puede enfriar también con un líquido tal como el oligomerato reciclado para evitar un aumento excesivo de temperatura. El oligomerato líquido puede comprender también olefinas oligomerizadas que pueden reaccionar con olefinas C₄ y olefinas C₅ en la alimentación y otras olefinas oligomerizadas si están presentes para producir olefinas del intervalo del diésel. El producto oligomerizado, también conocido como oligomerato, 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 adicionales 150. El efluente de oligomerización se puede calentar y alimentar al reactor de oligomerización adicional opcional 150. Se contempla que el primer reactor de oligomerización 138 y el reactor de oligomerización adicional 150 se pueden operar en un lecho oscilante para desconectar un reactor para mantenimiento o regeneración o reemplazo del catalizador mientras el otro reactor permanece en línea. En un aspecto, el reactor de oligomerización adicional 150 puede contener un primer lecho 152 de catalizador de oligomerización. El reactor de oligomerización adicional 150 puede ser también un reactor de flujo ascendente para proporcionar un frente de alimentación uniforme a través del lecho del catalizador, pero se contemplan otras disposiciones del flujo. En un aspecto, el reactor de oligomerización adicional 150 puede contener un lecho o lechos adicionales 154 de catalizador de oligomerización. Las olefinas C₄ restantes en la corriente de alimentación de oligomerización oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerato que comprende dímeros y trímeros de olefinas C₄. Las olefinas C₅ restantes, si están presentes en la corriente de alimentación de oligomerización, oligomerizan sobre el catalizador de oligomerización para proporcionar un oligomerato que comprende dímeros y trímeros de olefinas C₅ y co-oligomeriza con olefinas C₄ para dar olefinas C₉. Más del 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 del 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 utiliza más de un reactor de oligomerización, la conversión se logra en todos los reactores de oligomerización 138, 150 en la zona del reactor de oligomerización 140.

El efluente de oligomerización del primer lecho 152 se puede enfriar con un líquido tal como el oligomerato reciclado antes de entrar en el lecho adicional 154, y/o el efluente de oligomerización del lecho adicional 154 del catalizador de oligomerización se puede enfriar también con un líquido tal como el oligomerato reciclado para evitar un aumento de temperatura excesivo. El oligomerato reciclado puede comprender también olefinas oligomerizadas que pueden reaccionar con olefinas C₄ y olefinas C₅ en la alimentación y otras olefinas oligomerizadas para aumentar la producción de olefinas en el intervalo del diésel.

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

La zona del reactor de oligomerización 140 puede contener un catalizador de oligomerización. El catalizador de oligomerización puede comprender un catalizador zeolítico. La zeolita puede comprender entre el 5 y el 95% en peso del catalizador. Zeolitas adecuadas incluyen zeolitas que tienen una estructura de una de las siguientes clases: MFI, MEL, SFV, SVR, ITH, IMF, TUN, FER, EUO, BEA, FAU, BPH, MEI, MSE, MWW, UZM-8, MOR, OFF, MTW, TON, MTT, AFO, ATO, y AEL. Estos códigos de tres letras para los tipos de estructura son asignados y mantenidos por la International Zeolite Association Structure Commission en el Atlas of Zeolite Framework Types, que se encuentra en <http://www.iza-structure.org/databases/>. En un aspecto preferido, el catalizador de oligomerización puede comprender una zeolita con una estructura que tiene una estructura de poro de diez anillos. Los ejemplos de zeolitas adecuadas que tienen una estructura de poro de diez anillos incluyen aquellas que comprenden TON, MTT, MFI, MEL, AFO, AEL, EUO y FER. En un aspecto preferido adicional, el catalizador de oligomerización que comprende una zeolita que tiene una estructura de poro de diez anillos puede comprender una estructura de poro unidimensional. Una estructura de poro unidimensional indica zeolitas que contienen poros que no intersectan que son sustancialmente paralelos a uno de los ejes del cristal. Los poros se extienden preferiblemente a través del cristal de zeolita. Los ejemplos adecuados de zeolitas que tienen una estructura de poro de diez anillos unidimensional pueden incluir MTT. En otro aspecto, el catalizador de oligomerización comprende una zeolita MTT.

El catalizador de oligomerización se puede formar por combinación de la zeolita con un aglutinante, y después formar el catalizador en gránulos. Los gránulos pueden tratarse opcionalmente con un reactivo fosfórico para crear una zeolita que tiene un componente de fósforo entre 0,5 y 15% en peso del catalizador tratado. El aglutinante se utiliza para conferir dureza y resistencia al catalizador. Los aglutinantes incluyen, alúmina, fosfato de aluminio, sílice, sílice-alúmina, circonia, titanía y combinaciones de estos óxidos metálicos y otros óxidos refractarios, y arcillas tales como montmorillonita, caolín, palygorskita, esmectita y atapulgita. Un aglutinante preferido es un aglutinante a base de aluminio, tal como alúmina, fosfato de aluminio, sílice-alúmina y arcillas.

Uno de los componentes del aglutinante catalítico utilizado en la presente descripción es la alúmina. La fuente de alúmina puede ser cualquiera de los diversos óxidos de aluminio hidratados o geles de alúmina tales como monohidrato de alfa-alúmina de la estructura de boehmita o pseudo-boehmita, trihidrato de alfa-alúmina de la estructura de gibbsita, trihidrato de beta-alúmina de la estructura de bayerita, y similares. Una alúmina adecuada está disponible en UOP LLC bajo el nombre comercial de Versal. Una alúmina preferida está disponible en Sasol

North America Alumina Product Group bajo el nombre comercial de Catapal. Este material es un monohidrato de alfa-alúmina (pseudo-boehmita) de muy alta pureza que después de la calcinación a una elevada temperatura se ha demostrado que produce una gamma-alúmina de alta pureza.

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

10 Se puede añadir un ácido monoprótico tal como ácido nítrico o ácido fórmico a la mezcla en la disolución acuosa para peptizar la alúmina en el aglutinante. Se puede añadir agua adicional a la mezcla para proporcionar suficiente humedad para constituir una masa con suficiente consistencia para extruir o secar por pulverización. También se pueden añadir ayudas de extrusión tales como polvos de éter de celulosa. Una ayuda de extrusión preferida está disponible en Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de Methocel.

15 La pasta o masa puede prepararse en forma de partículas conformadas, con el método preferido para extruir la masa a través de un troquel que tiene aberturas del tamaño y forma deseados, después de lo cual la materia extruida se divide en extruidos de la longitud deseada y se seca. Se puede emplear una etapa adicional de calcinación para dar mayor resistencia al extruido. Generalmente, la calcinación se realiza en una corriente de aire a una temperatura de 260 °C (500 °F) a 815 °C (1500 °F). El catalizador MTT no está selectivado para neutralizar los sitios ácidos de la superficie, tal como con una amina.

20 Las partículas extruidas pueden tener cualquier forma de sección transversal adecuada, es decir, simétrica o asimétrica, pero con mayor frecuencia tienen una forma de sección transversal simétrica, preferiblemente una forma esférica, cilíndrica o polilobal. El diámetro de la sección transversal de las partículas puede ser tan pequeño como 40 µm; sin embargo, normalmente es 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 lo más preferiblemente de 0,06 mm (1/24 pulgadas) a 4,23 mm (1/6 pulgadas).

25 En una realización, el catalizador de oligomerización puede ser un catalizador de ácido fosfórico sólido (SPA). El catalizador SPA se refiere a un catalizador sólido que contiene como un ingrediente principal un ácido de fósforo tal como ácido orto-, piro- o tetrafosfórico. El catalizador SPA se forma normalmente al mezclar el ácido de fósforo con un vehículo sólido de silicio para formar una pasta húmeda. Esta pasta puede ser calcinada y luego triturada para producir partículas de catalizador o la pasta puede extruirse o granularse antes de la calcinación para producir partículas de catalizador más uniformes. El vehículo es preferiblemente un material que contiene sílice porosa que se produce naturalmente, tal como kieselguhr, caolín, tierra de infusorio y tierra de diatomeas. Se puede añadir al vehículo una pequeña cantidad de diversos aditivos, tal como el talco mineral, tierra de fuller y compuestos de hierro, incluyendo el óxido de hierro, para aumentar su resistencia y dureza. La combinación del vehículo y los aditivos comprende preferiblemente 15-30% en peso del catalizador, siendo el resto el ácido fosfórico. El aditivo puede comprender 3-20% en peso del material de soporte total. Son posibles variaciones de esta composición, tal como un menor contenido de ácido fosfórico. Se pueden obtener más detalles sobre la composición y producción de catalizadores SPA a partir de los documentos de Patente US 3,050,472, US 3,050,473 y US 3,132,109. La alimentación a la zona del reactor de oligomerización 140 que contiene el catalizador SPA debe mantenerse seca, excepto en una fase inicial de arranque.

40 Las condiciones de reacción de oligomerización en los reactores de oligomerización 138, 150 en la zona del reactor de oligomerización 140 se establecen para mantener los fluidos de reactivos en la fase líquida. Con el reciclaje de oligomerato líquido, son necesarias presiones más bajas para mantener la fase líquida. Las presiones de operación 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). Presiones más bajas pueden ser adecuadas 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 de lecho máxima está en el intervalo entre 150 °C y 300 °C. Si se desea el oligomerato de diésel, la temperatura de lecho máxima debería estar entre 200 °C y 250 °C y preferiblemente entre 215 °C o 225 °C y 245 °C o entre 220 °C y 240 °C. La velocidad espacial debería estar entre 0,5 y 5 hr⁻¹.

50 Para el catalizador SPA, la temperatura de oligomerización en la zona del reactor de oligomerización 140 debería estar en el intervalo entre 100 °C y 250 °C y adecuadamente entre 150 °C y 200 °C. La velocidad espacial del líquido por hora (LHSV) debería estar entre 0,5 y 5 hr⁻¹.

55 A través de un único lecho de catalizador de oligomerización, la reacción exotérmica provocará que la temperatura aumente. En consecuencia, el reactor de oligomerización debería funcionar para permitir que la temperatura en la salida sea más de 25 °C mayor que la temperatura en la entrada.

La zona del reactor de oligomerización 140 con el catalizador de oligomerización se puede ejecutar en un modo de alta conversión de más del 95% de conversión de las olefinas de alimentación para producir un producto de diésel y

un producto de gasolina de alta calidad. La conversión de buteno normal puede superar el 80%. Además, la conversión de penteno normal puede superar el 80%.

Hemos encontrado que cuando las olefinas C₅ están presentes en la corriente de alimentación de oligomerización, se dimerizan o co-dimerizan con otras olefinas, pero tienden a mitigar la oligomerización adicional sobre la zeolita con una estructura de poro de 10 anillos unidimensional. La mejor mitigación de la oligomerización adicional se produce cuando las olefinas C₅ comprenden entre 15 o 30 y 70% en peso y preferiblemente entre 20 o 40 y 50 o 60% en peso de las olefinas en la corriente de oligomerización. En consecuencia, la corriente de oligomerato en el conducto de oligomerato 156 puede comprender menos del 80% en peso de hidrocarburos C₉₊ cuando las olefinas C₅ están presentes en la corriente de oligomerización en estas proporciones. Además, dicho oligomerato puede comprender menos del 60% en peso de hidrocarburos C₁₂₊ cuando las olefinas C₅ están presentes en la corriente de oligomerización en estas proporciones. Además, el rendimiento de gasolina neta puede ser al menos del 40% en peso cuando las olefinas C₅ están presentes en la corriente de oligomerización.

Si se desea diésel, sin embargo, la zona de oligomerización con el catalizador de oligomerización puede funcionar para oligomerizar olefinas ligeras, es decir, olefinas C₄, para destilar material en un intervalo de más del 70% en peso de rendimiento por paso a través de la zona del reactor de oligomerización 140. En un aspecto, al menos el 70% en peso de las olefinas en la corriente de oligomerización se convierten en oligómeros de producto C₉₊ que hierven por encima del punto de corte de 150 °C (302 °F) en un solo paso a través de la zona de oligomerización. El oligómero C₁₂₊ de la zona de oligomerización que hierve por encima de 200 °C (392 °F) puede tener un cetano de al menos 30 y preferiblemente al menos 40.

La composición del oligomerato en la línea de oligomerato 156 puede ser una composición de hidrocarburos olefínicos que tiene olefinas C₈. La composición del hidrocarburo olefínico puede incluir gasolina. En una realización, la composición puede ser moderada en olefinas disustituidas de Tipo 2 y alta en olefinas trisustituidas de Tipo 4. En un aspecto, la composición de oligomerato puede tener una relación de olefinas C₈ disustituidas de Tipo 2 a olefinas C₈ monosustituidas de Tipo 1 de más de 2. En un aspecto adicional, una fracción de olefinas C₈ disustituidas de Tipo 2 en el total de olefinas C₈ en el oligomerato puede ser no menos de 7 y no menos de 18% en peso. En un aspecto aún más, una fracción de olefinas C₈ trisustituidas de Tipo 4 en el total de olefinas C₈ puede ser no menos del 40% en peso. En otro aspecto adicional, una ramificación promedio por molécula de hidrocarburo C₈ en el oligomerato puede ser menor de 2. El oligomerato puede tener un cetano mayor que 30 y preferiblemente mayor que 40. El oligomerato puede tener una densidad de menos de 0,83 kg/m³, preferiblemente menos de 0,81 kg/m³, menos de 20 ppm en peso de azufre o menos de 1% en volumen de aromáticos. El oligomerato puede tener una relación de trimetil penteno a olefinas C₈ totales de no más de 50 y preferiblemente no más de 40.

Una zona de recuperación de oligomerización 200 está en comunicación posterior con la zona de oligomerización 130 y el conducto de oligomerato 156. El conducto de oligomerato 156 elimina la corriente de oligomerato de la zona de oligomerización 130.

La zona de recuperación de oligomerización 200 incluye una columna desbutanizadora 210 que separa la corriente de oligomerato entre vapor y líquido en una primera corriente ligera superior de oligomerato vaporoso que comprende olefinas e hidrocarburos C₄ en una primera línea superior 212 y una primera corriente inferior de oligomerato líquido que comprende olefinas e hidrocarburos C₅₊ en una primera línea inferior 214. Según la invención, cuando se desea una producción máxima de destilado, para obtener producto de diésel o re craquear el diésel en la zona FCC 20 para producir más propileno, la presión superior en la columna desbutanizadora 210 está entre 300 y 350 kPa (calibre) y la temperatura inferior está entre 250 ° y 300 °C. Cuando se desea la producción máxima de gasolina, la presión superior en la columna desbutanizadora 210 puede estar entre 525 y 575 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 90 ° y 140 °C. La primera corriente ligera superior de oligomerato vaporoso que comprende hidrocarburos C₄ puede ser rechazada del proceso y sometida a un procesamiento posterior para recuperar los componentes útiles.

Se desea mantener la fase líquida en los reactores de oligomerización. Esto se logra típicamente saturando las olefinas del producto y reciclándolas al reactor de oligomerización como un líquido. Sin embargo, si el producto olefínico se recicla en la zona de FCC 20 o en la zona de oligomerización 130, las olefinas saturantes inactivarían la alimentación de reciclaje. La zona de oligomerización 130 solo puede oligomerizar adicionalmente el reciclaje olefínico y la zona FCC 20 prefiere que la alimentación olefínica se craquee para formar propileno.

La fase líquida se mantiene en la zona de oligomerización 130 incorporando a la alimentación una corriente C₅ desde la zona de recuperación de oligomerización 200. La zona de recuperación de oligomerización 200 incluye una columna despentanizadora 220 a la cual se alimenta la primera corriente inferior de oligomerato líquido que comprende hidrocarburos C₅₊ en la línea 214. La columna despentanizadora 220 puede separar la primera corriente inferior de oligomerato líquido entre vapor y líquido en una corriente intermedia que comprende olefinas e hidrocarburos C₅ en una línea intermedia 222 y una corriente de producto inferior de oligomerato líquido que comprende olefinas C₆₊ en una línea de producto inferior 224. Según la invención, cuando se desea una producción máxima de destilado, para obtener el producto de diésel o para re craquear el diésel en la zona de FCC 20 para preparar más propileno, la presión superior en la columna despentanizadora 220 está entre 10 y 60 kPa (calibre) y la temperatura inferior está entre 225 ° y 275 °C. Cuando se desea una producción máxima de gasolina, la presión

superior en la columna despentanizadora 220 puede estar entre 250 y 300 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 150 ° y 200 °C.

5 La corriente intermedia en la línea intermedia 222 puede comprender al menos el 30% en peso y adecuadamente al menos el 40% en peso de hidrocarburos C₅ que pueden actuar después como un disolvente en la zona del reactor de oligomerización 140 para mantener allí la fase líquida. La corriente intermedia superior que comprende hidrocarburos C₅ tendrían menos del 10% en peso de hidrocarburos C₄ o C₆ y preferiblemente menos del 1% en peso de hidrocarburos C₄ o C₆.

10 La corriente intermedia puede condensarse y reciclarse a la zona de oligomerización 130 como una primera corriente de reciclaje intermedia en una línea de reciclaje intermedia 226 para mantener la fase líquida en los reactores de oligomerización 138, 150 que operan en la zona de oligomerización 130. La corriente superior C₅ puede comprender olefinas C₅ que pueden oligomerizarse en la zona de oligomerización. La presencia de hidrocarburos 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 diluye también las olefinas de alimentación para ayudar a limitar el aumento de temperatura dentro del reactor debido a la exotermicidad de la reacción.

15 Hemos encontrado que el sulfuro de dimetilo hierva con los hidrocarburos C₅ y desactiva la zeolita unidimensional estructurada con poros de diez anillos que puede ser el catalizador de oligomerización. La unidad de extracción de mercaptano 112 no elimina suficiente sulfuro de dimetilo para evitar la desactivación del catalizador de oligomerización. En consecuencia, debe evitarse el reciclaje de hidrocarburos C₅ a la zona del reactor de oligomerización 140 con el catalizador de oligomerización manteniendo cerrada la válvula 226' a menos que el sulfuro de dimetilo pueda eliminarse con éxito de la corriente de oligomerato o el catalizador de oligomerización no sea una zeolita estructurada de poro de 10 anillos unidimensional. Sin embargo, el sulfuro de dimetilo no daña sustancialmente el catalizador de ácido fosfórico sólido, por lo que el reciclaje de hidrocarburos C₅ a la zona del reactor de oligomerización 140 es adecuado si SPA es el catalizador de oligomerización.

25 En un aspecto, la corriente intermedia en la línea intermedia 222 que comprende hidrocarburos C₅ puede dividirse en una corriente de purga en la línea de purga 228 y la primera corriente de reciclaje intermedia que comprende hidrocarburos C₅ en la primera línea de reciclaje intermedia 226. En un aspecto, la primera corriente de reciclaje intermedia en la primera línea de reciclaje intermedia 226 tomada de la corriente intermedia en la línea intermedia 222 se recicla a la zona de oligomerización 130 posterior al reactor de hidrogenación selectivo 116. La corriente intermedia en la línea intermedia 222 y la primera corriente de reciclaje intermedia en la línea de reciclaje intermedia 226 debe entenderse que son corrientes superiores condensadas. La corriente de reciclaje intermedia que comprende hidrocarburos C₅ se puede reciclar a la zona de oligomerización 130 a una velocidad de flujo de masa que es al menos tan grande y adecuadamente no más grande de tres veces la velocidad de flujo de masa de la corriente de alimentación de oligomerización en la línea de alimentación de oligomerización 128 alimentada a dicha zona de oligomerización 130 en ausencia de la adición de cualquier corriente de reciclaje tal como en la línea 246 que se explicará más adelante. La velocidad de reciclaje se puede ajustar según sea necesario para mantener la fase líquida en los reactores de oligomerización y para controlar el aumento de temperatura, y para maximizar la selectividad a los productos de oligómero del intervalo de gasolina.

40 La corriente de purga que comprende hidrocarburos C₅ tomada de la corriente intermedia se puede purgar 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 se puede someter a un procesamiento adicional para recuperar los componentes útiles o mezclarse en el depósito de gasolina.

45 Se pueden tomar tres corrientes de la corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224. Se puede tomar una corriente de producto de oligomerato de reciclaje que comprende olefinas C₆₊ en la línea de producto de oligomerato de reciclaje 230 de la corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224. La corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224 puede tener la misma composición como se describió para las olefinas C₈ del oligomerato en la línea de oligomerato 156. La corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224 puede tener más del 10% en peso de isoolefinas C₁₀. El flujo a través de la línea de reciclaje 230 se puede regular mediante la válvula de control 230'. En otro aspecto, una corriente de alimentación del separador del destilado en la línea de alimentación de destilado 232 se puede tomar de la corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224. El flujo a través de la línea de alimentación de destilado 232 puede regularse mediante la válvula de control 232'. En un aspecto adicional, una corriente de producto de oligomerato de gasolina en una línea de producto de oligomerato de gasolina 250 se puede tomar de la corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224. El flujo a través de la línea de producto de oligomerato de gasolina 250 se puede regular mediante la válvula de control 250'. El flujo a través de la línea de producto de oligomerato de reciclaje 230, la línea de alimentación de destilado 232 y la línea de producto de oligomerato de gasolina 250 se pueden regular mediante las válvulas de control 230', 232' y 250', respectivamente, de modo que el flujo a través de cada línea se pueda cerrar o permitir independientemente de otras líneas.

En una realización diseñada para aumentar la producción de oligómeros más pesados y mantener las condiciones de la fase líquida en la zona de reactor de oligomerización 140, se puede tomar una corriente de retorno de oligómero en la línea de retorno de oligómero 231 de la corriente de producto de oligómero de reciclaje que comprende olefinas C₆₊ en la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 y reciclarse a la zona del reactor de oligomerización 140 que comprende el catalizador de oligomerización. En este caso, una válvula de control 231' en la línea de retorno del oligómero 231 está abierta, de modo que el producto del oligómero de reciclaje 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, por lo que reciclar olefinas más pesadas al catalizador de oligomerización no dará como resultado un exceso de oligomerización a olefinas más pesadas que el diésel. La corriente de producto de oligómero de reciclaje que comprende olefinas C₆₊ sirve para mantener la fase líquida en la zona del reactor de oligomerización 140 y proporciona olefinas que pueden oligomerizarse a olefinas del intervalo del diésel más pesadas. En esta realización, la zona de oligomerización 130 está en comunicación posterior con la primera línea inferior 214 de la columna desbutanizadora 210 y la línea de producto inferior 224 de la columna despentanizadora 220. En un aspecto adicional, la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 y la línea de retorno de oligómero 231 están en comunicación posterior con la zona de oligomerización 130. En consecuencia, la zona de oligomerización 130 está en comunicación anterior y posterior con la primera línea inferior 214, la primera línea de producto inferior 224, la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 y la línea de retorno de oligómero 231.

La concentración de sulfuro de dimetilo en la corriente de retorno de oligómero en la línea de retorno de oligómero 231 no debe ser superior a 5 ppm en peso de azufre como sulfuro de dimetilo. En consecuencia, si la corriente de producto de oligómero de reciclaje en la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 se toma de la corriente de producto inferior de oligómero que comprende olefinas C₆₊ en la línea de producto inferior 224 para reciclarse a la zona de reactor de oligomerización 140, no debería comprender más de 5 ppm en peso de azufre como sulfuro de dimetilo. Por consiguiente, la zona de recuperación de oligomerización 200 debería funcionar para producir una corriente de producto inferior de oligómero que no tenga más de 5 ppm en peso de azufre como sulfuro de dimetilo y/o menos del 1% en peso de hidrocarburos C₅.

Si un refinador desea preparar propileno adicional en la unidad de FCC, se puede utilizar una realización en la que una corriente de oligómero de reciclaje de FCC tomada de la corriente de producto de oligómero de reciclaje en la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 de la corriente de producto inferior de oligómero que comprende olefinas C₆₊ en la línea de producto inferior 224 se puede reciclar a la línea de reciclaje de FCC 280. Una línea de oligómero de reciclaje de FCC 233 puede tomar una corriente de oligómero de reciclaje de FCC de la corriente de oligómero de reciclaje en la línea de oligómero de reciclaje 230 y enviarla a la zona de FCC 20 a través de la línea de reciclaje de FCC 280. La línea de oligómero de reciclaje de FCC 233 comunica la línea de oligómero de reciclaje con la línea de reciclaje de FCC 280 y la zona de reacción de FCC 20. Una válvula de control 233' en la línea de oligómero de reciclaje de FCC 233 puede estar abierta si se desea el producto de oligómero de reciclaje a la zona de FCC 20. La línea de reciclaje de FCC 280 llevará la corriente de oligómero de reciclaje de FCC como alimentación a la zona de FCC 20. En un aspecto, la corriente de producto de oligómero de reciclaje en la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 está en comunicación posterior con la zona de recuperación de FCC 200. En un aspecto adicional, la línea de oligómero de reciclaje de FCC 233 está en comunicación posterior con la zona de oligomerización 130. Por lo tanto, en un aspecto, la zona de reacción de FCC 20 está en comunicación anterior y posterior con la zona de oligomerización 130 y/o zona de recuperación de FCC 100. En un aspecto todavía adicional, la línea de oligómero de reciclaje de FCC 233 y la línea de producto de oligómero de reciclaje 230 están en comunicación anterior con la zona de reacción de FCC 20 para reciclar el oligómero para el craqueo catalítico fluido hasta propileno u otras olefinas ligeras. Una o ambas de las válvulas 231' y 233' se pueden abrir o cerrar dependiendo del deseo del refinador de reciclar a la zona de oligomerización 130 o la zona de FCC 20, respectivamente.

En una realización en la que el catalizador de oligomerización es SPA en la zona de reactor de oligomerización 140 para la oligomerización de una corriente de olefinas C₄ o una mezcla de olefinas C₄ y C₅, hemos encontrado que una corriente de producto de gasolina se puede proporcionar por la corriente de producto inferior de oligómero en la línea de producto inferior 224. El catalizador SPA minimiza la formación de especies C₁₂₊ con una alimentación de olefinas C₄ u olefinas C₄ y C₅. En consecuencia, incluso cuando olefinas más pesadas que olefinas C₄ están presentes en la corriente de alimentación de oligomerización, el catalizador SPA logra mantener las olefinas C₁₂₊ presentes en la corriente de producto inferior de oligómero líquido en la línea de producto inferior 224 por debajo de menos del 20% en peso incluso cuando más del 85% en peso de las olefinas de alimentación se convierten y particularmente cuando más del 90% en peso de las olefinas C₄ se convierten en oligómero.

En consecuencia, la corriente de producto inferior de oligómero líquido en la línea de producto inferior 224 proporciona material en el intervalo de gasolina que cumple con la especificación de gasolina de Engler T90 de 193 °C (380 °F) utilizando la norma ASTM D-86 Test Method sin tratamiento adicional cuando SPA es el segundo catalizador de oligomerización en la zona de catalizador de oligomerización 140. Es decir, el 90% en peso de la corriente de producto inferior de oligómero líquido resultante, por ejemplo, en la línea de producto inferior 224 hervirá antes de que su temperatura se eleve a 193 °C (380 °F). En consecuencia, una corriente de producto de oligómero de gasolina puede recogerse de la corriente de producto inferior de oligómero líquido en una línea de producto de oligómero de gasolina 250 y mezclarse en el depósito de gasolina sin tratamiento adicional tal como

separación o mejora química. La línea de producto de oligomerato de gasolina 250 puede estar en comunicación anterior con un tanque de gasolina 252 o una línea de mezclado de gasolina de un depósito de gasolina. Sin embargo, se puede contemplar un tratamiento adicional tal como la hidrogenación parcial o total para reducir la olefinicidad. En tal caso, las válvulas de control 232' y 230' pueden estar total o parcialmente cerradas y la válvula de control 250' en la línea de producto líquido de oligomerato 250 puede estar abierta para permitir que el producto de gasolina de C₆₊ se envíe al tanque de gasolina 252 o a la línea de mezclado de gasolina.

La zona de recuperación de oligomerización 200 puede incluir también una columna de separación del destilado 240 a la que la corriente de alimentación de oligomerato del separador de destilado que comprende hidrocarburos de oligomerato C₆₊ puede alimentarse en la línea de alimentación de destilado 232 tomada de la corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea 224 para la separación adicional. La columna de separación del destilado 240 está en comunicación posterior con la primera línea inferior 214 de la columna desbutanizadora 210 y la línea de producto inferior 224 de la columna despentanizadora 220.

La columna de separación del destilado 240 separa la corriente de alimentación del oligomerato del separador de destilado en una corriente superior de gasolina en una línea superior 242 que comprende olefinas C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀ y/o C₁₁ y una corriente de destilado inferior que comprende olefinas C₈₊, C₉₊, C₁₀₊, C₁₁₊, o C₁₂₊ en una línea inferior de diésel 244. Cuando se desea la producción máxima de destilado, ya sea para obtener producto diésel o para volver a craquear el diésel en la zona de FCC 20 para producir más propileno, la presión superior en la columna de separación de destilado 240 puede estar entre 10 y 60 kPa (calibre) y la temperatura inferior debe estar entre 225 °C y 275 °C. Cuando se desea la producción máxima de gasolina, la presión superior en la columna de separación de destilado 240 puede estar entre 10 y 60 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 190 ° y 250 °C. La temperatura inferior se puede ajustar entre 175 °C y 275 °C para ajustar el producto inferior entre un corte de olefina C₉₊ y un corte de olefina C₁₂₊ en función de la pesadez del corte de diésel deseado por el refinador. La corriente superior de gasolina en la línea superior de gasolina 242 debe tener la misma composición como se describió para las olefinas C₈ del oligomerato en la línea de oligomerato 156. La corriente inferior de diésel en la línea inferior de diésel 244 puede tener más del 30% en peso de isoolefinas C₉₊.

Para los refinadores que estén interesados en la producción de destilado en un momento particular, la corriente superior de gasolina que comprende olefinas C₈ en la línea superior de gasolina 242 de la columna de separación del destilado se puede reciclar a la zona de oligomerización 130 para aumentar la producción de destilado. Por ejemplo, una corriente de reciclaje superior de gasolina en la línea de reciclaje superior de gasolina 246 puede tomarse de la corriente superior de gasolina en la línea superior de gasolina 242 y mezclarse con la corriente de alimentación de oligomerización fresca en la línea de alimentación de oligomerización 128. Una válvula de control 246' se puede utilizar para cerrar completamente el flujo a través de la línea de reciclaje de gasolina 246 o permitir el flujo parcial o total a través de la misma. La línea de reciclaje superior de gasolina 246 puede estar en comunicación posterior con la zona de recuperación de oligomerización 200 para generar material del intervalo de diésel.

Preferiblemente, la corriente de gasolina de reciclaje de gasolina en la línea 246, que puede tomarse de la gasolina superior en la línea 242, se puede reciclar a los reactores de oligomerización, 138 y 150 de la zona de reactor de oligomerización 140 con el catalizador de oligomerización. La corriente superior de gasolina puede comprender olefinas C₆-C₁₁ y preferiblemente olefinas C₇-C₉ y lo más preferiblemente olefinas C₈ que se pueden oligomerizar con olefinas C₄-C₅ en la corriente de alimentación de oligomerización en la zona de oligomerización 130 a material de intervalo de diésel que comprende producto diésel C₁₀-C₁₆. Las olefinas C₄ continúan oligomerizándose con olefinas C₄ y olefinas C₅ si están presentes en la alimentación.

El catalizador de oligomerización, y particularmente, la zeolita unidimensional estructurada con poros de 10 anillos, convierte una fracción significativa de olefinas del intervalo de gasolina, tales como olefinas C₈, en material destilado al oligomerizarlas con olefinas de alimentación, tales como C₄ y/o olefinas C₅. Además, la presencia de olefinas del intervalo de gasolina también fomenta la oligomerización de las olefinas de alimentación entre sí sobre el catalizador de zeolita. Sorprendentemente, la conversión de isobuteno es menor que la conversión de buteno normal a una conversión de buteno global alta tal como más del 90% de conversión de olefina C₄. Cuando la gasolina se recicla desde la línea superior de gasolina 242 a la zona del reactor de oligomerización 140 para la oligomerización sobre zeolita unidimensional estructurada con poros de 10 anillos, el oligomerato de la zona de oligomerización en la línea de oligomerato 156 puede comprender más del 30% en peso de olefinas C₉₊. En esas circunstancias, el oligomerato de la zona del reactor de oligomerización en la línea de oligomerato 156 puede comprender más del 50% en peso o incluso más del 60% en peso de olefinas C₉₊.

En un aspecto, la corriente superior de gasolina en la línea superior de gasolina 242 puede recuperarse como producto en la línea de gasolina de producto 248 en una comunicación posterior con la zona de recuperación 200. Puede utilizarse una válvula de control 248' para cerrar completamente el flujo a través de la línea de producto de gasolina 248 o permitir un flujo parcial o total a través del mismo. La corriente de producto de gasolina puede someterse a un procesamiento adicional para recuperar los componentes útiles o mezclarse en el depósito de gasolina. La línea de producto de gasolina 248 puede estar en comunicación anterior con un tanque de gasolina 252 o una línea de mezclado de gasolina de un depósito de gasolina. En este aspecto, la línea superior 242 de la columna de separación de destilado puede estar en comunicación anterior con el tanque de gasolina 252 o en la línea de mezclado de gasolina.

- En una realización, la corriente inferior de diésel en la línea inferior de diésel 244 se puede reciclar a la zona de FCC 20 en la línea de reciclaje de FCC 280 mediante una línea de diésel de reciclaje 260 en comunicación posterior con la zona de recuperación de oligomerización 200 para ser craqueado a producto de propileno en la zona de FCC. La corriente inferior de diésel de reciclaje en la línea de diésel de reciclaje 260 tomada de la corriente inferior de diésel en la línea 244 puede llevarse a la línea de reciclaje de FCC 280. La corriente inferior de diésel puede comprender olefinas C₉₊, C₁₀₊, C₁₁₊ o C₁₂₊ que se pueden craquear a propileno. Se puede utilizar una válvula de control 260' para cortar completamente el flujo a través de la línea de diésel de reciclaje 260 o permitir el flujo parcial o total a través de ella. En esta realización, la zona FCC 20 está en comunicación posterior con la columna de separación de destilado 240 y particularmente con la línea inferior de diésel 244.
- Si la zona FCC 20 comprende un único reactor de tubo vertical 26, el primer reactor de tubo vertical 26 puede estar en comunicación posterior con la línea de alimentación de hidrocarburos 24 y la línea inferior de diésel 244 de la columna de separación de destilado 240. Si la zona FCC 20 comprende el primer reactor de tubo vertical 26 y un segundo reactor de tubo vertical 74, el primer reactor de tubo vertical 26 puede estar en comunicación posterior con la línea de alimentación de hidrocarburos 24 y el segundo reactor de tubo vertical 74 puede estar en comunicación posterior con la línea inferior 244 de la columna de separación de destilado 240.
- Hemos encontrado que el oligomerato de C₆₊ y el oligomerato del destilado sometidos a FCC se convierten 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 explicó anteriormente con respecto a la zona de FCC 20. Además, el oligomerato producido sobre el catalizador de oligomerización en la zona del reactor de oligomerización 140 proporciona una alimentación excelente a la zona FCC que se puede craquear para producir grandes cantidades de propileno.
- En un aspecto, la corriente inferior de diésel se puede recuperar como producto en una línea de producto de diésel 262 en comunicación posterior con la zona de recuperación de oligomerización 200. La línea de producto de diésel en la línea 262 se toma de la corriente inferior de diésel en la línea inferior de diésel 244. Se puede utilizar una válvula de control 262' para cortar completamente el flujo a través de la línea de producto de diésel 262 o permitir el flujo parcial o total a través de ella. La corriente de producto de diésel se puede someter a un procesamiento adicional para recuperar los componentes útiles o mezclarlos en el depósito de diésel. La línea de producto de diésel 262 puede estar en comunicación anterior con el tanque de diésel 264 o una línea de mezclado de diésel de un depósito de diésel. Además, LCO de la línea de LCO 107 se puede mezclar también con el diésel en la línea de producto de diésel 262.
- La Figura 2 representa una realización alternativa de la zona de recuperación de oligomerización 200. Los elementos en la Figura 2 con la misma configuración que se muestra en 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 que el elemento correspondiente en la Figura 1 tendrán el mismo número de referencia, pero designado con un sufijo "a". La configuración y el funcionamiento de la realización de la Figura 2 es esencialmente lo mismo que en la Figura 1 con las excepciones que se indican a continuación.
- En la Figura 2, la zona de recuperación de oligomerización 200a comprende una columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a en comunicación posterior con la zona de oligomerización 130. La corriente de oligomerato en la línea de oligomerato 156 se alimenta a una entrada 181 a la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a que separa la corriente de oligomerato entre vapor y líquido en una primera corriente ligera superior de oligomerato vaporoso en una primera línea superior 212 que comprende hidrocarburos C₄, una corriente lateral intermedia en la línea intermedia 214a que comprende hidrocarburos C₅ y una corriente de producto inferior de oligomerato líquido que comprende olefinas C₆₊ en una línea de producto inferior 224a. La corriente lateral intermedia se puede tomar de la salida lateral 215 de la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a. La corriente intermedia puede ser un líquido recogido en una bandeja 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 extracción lateral 220a para separar la corriente lateral intermedia en una segunda corriente superior en la segunda línea superior 221 que comprende hidrocarburos C₄₋ y una segunda corriente inferior en una segunda línea inferior 228a que comprende hidrocarburos C₅. La columna de extracción lateral 220a puede estar en comunicación posterior con la salida lateral 215 de la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a. La segunda corriente superior 221 se alimenta a la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a en una entrada lateral 223. En consecuencia, la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a está en comunicación posterior con la línea superior 221 de la columna de extracción lateral 220a. Por lo tanto, en un aspecto, la columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a está en comunicación anterior y posterior con la columna de extracción lateral 220a.
- La entrada de alimentación 181 a la columna desbutanizadora de fraccionamiento puede estar a una altura menor que una entrada lateral 223 de la línea superior 221 del separador lateral 220a. Además, la entrada lateral 223 de la línea superior 221 del separador lateral 220a puede estar a una altura mayor que la salida lateral 215. Por último, la salida lateral 215 puede estar a una altura mayor en la columna desbutanizadora 210a que la entrada de alimentación 181.

5 Cuando se desea la producción máxima de destilado, para obtener producto de diésel o para re craquear el diésel en la zona de FCC 20 para hacer más propileno, la presión superior en la columna desbutanizadora 210a puede estar entre 350 y 400 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 270 ° y 320 °C. Cuando se desea una producción máxima de gasolina, la presión superior en la columna desbutanizadora 210a puede estar entre 350 y 400 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 170 ° y 220 °C. La columna de extracción lateral 220a puede tener una presión superior de entre 400 y 450 kPa y una temperatura inferior de entre 60 ° y 115 °C en ambos modos.

10 Una o ambas de la primera corriente ligera superior de oligomerato vaporoso en la primera línea superior 212 que comprende hidrocarburos C₄ y la segunda corriente inferior en la segunda línea inferior 228a que comprende hidrocarburos C₅ pueden purgarse del proceso.

15 Una corriente que comprende hidrocarburos C₅ se puede utilizar para mantener la zona de oligomeración 130 en fase líquida y proporcionar olefinas C₅ adicionales para la oligomerización. Una corriente intermedia que comprende hidrocarburos C₅ en la línea intermedia 222a puede tomarse de la corriente lateral intermedia en la línea 214a antes de que se fraccione más, tal como en el separador lateral 220a y se recicle a la zona de oligomerización 130 a través de una válvula de control abierta 222a' sobre la misma. Tomar una corriente de hidrocarburos C₅ de la corriente lateral intermedia elimina una gran cantidad de material de la columna de extracción lateral 220a sin necesitar que se vuelva a hervir o condensar, disminuyendo así su capacidad y el gasto para operar. En consecuencia, la zona de oligomerización 130 está en comunicación posterior con dicha salida lateral 215.

20 Una corriente de oligomerato de reciclaje que comprende olefinas C₆₊ se puede utilizar para mantener la zona de oligomerización 130 en fase líquida y proporcionar olefinas adicionales para la oligomerización. Una corriente de producto de oligomerato de reciclaje puede tomarse en la línea de producto de oligomerato de reciclaje 230a a través de la válvula de control abierta 230a' de la corriente de producto inferior de oligomerato líquido en la línea de producto inferior 224a que comprende olefinas C₆₊. Una corriente de retorno de oligomerato en la línea de retorno de oligomerato 231 a través de la válvula de control abierta 231' puede tomarse de la corriente de producto de oligomerato de reciclaje en la línea de producto de oligomerato de reciclaje 230a y reciclarse a la zona de oligomerización 130. La zona de oligomerización 130 puede estar, por lo tanto, en comunicación posterior con la línea de producto inferior 224a de la columna de fraccionamiento. La corriente de retorno de oligomerato en la línea de retorno de oligomerato 231 se puede reciclar a la zona de reactor de oligomerización 140 que tiene el catalizador de oligomerización.

30 El producto de oligómero destilado se puede reciclar a la unidad de FCC para preparar más propileno. Una corriente de oligomerato de reciclaje de FCC en la línea de oligomerato de reciclaje de FCC 233 puede tomarse de la corriente de producto de oligomerato de reciclaje en la línea de producto de oligomerato de reciclaje 230a y conducirse a través de la válvula abierta 233' a la zona de FCC 20 en la línea de reciclaje de FCC 280. En consecuencia, la zona de FCC puede estar en comunicación posterior con la línea de producto inferior 224a de la columna desbutanizadora de fraccionamiento. Por lo tanto, en un aspecto, la zona de FCC 20 puede estar en comunicación anterior y posterior con la zona de oligomerización 130 y/o la columna desbutanizadora 210a.

40 Si la corriente de producto inferior de oligomerato tiene una composición adecuada, puede tomarse como producto de gasolina en la línea 250a a través de la válvula de control 250a' hasta un depósito de gasolina que puede comprender un tanque de gasolina 252 o una línea de mezclado de gasolina. En consecuencia, el tanque de gasolina 252 o la línea de mezclado de gasolina pueden estar en comunicación posterior con una línea de producto inferior de oligomerato 224a de dicha columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a.

45 Si se proporciona suficiente diésel en la línea de producto inferior 224a, la gasolina debería separarse del diésel. Se puede tomar una corriente de alimentación del separador del destilado de la corriente de producto inferior de oligomerato en la línea de producto inferior 224a en la línea 232a a través de la válvula de control abierta 232a' hasta la columna de separación del destilado 240. La columna de separación del destilado 240 puede separar la corriente de alimentación de separación del destilado en una corriente de gasolina 242 y una corriente de destilado 244 como se describió anteriormente con respecto a la Figura 1. En consecuencia, la columna de separación del destilado 240 está en comunicación posterior con una línea de producto inferior de dicha columna desbutanizadora de fraccionamiento 210a.

50 En la realización de la Figura 2, cuando se desea una producción máxima de destilado, para obtener producto de diésel o para re craquear el diésel en la zona de FCC 20 para preparar más propileno, la presión superior en la columna de separación del destilado 240 puede estar entre 150 y 200 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 250 ° y 300 °C. Cuando se desea la producción máxima de gasolina, la presión superior en la columna desbutanizadora 210 puede estar entre 150 y 200 kPa (calibre) y la temperatura inferior puede estar entre 210 ° y 260 °C.

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

Ejemplos

Ejemplo 1

La Alimentación 1 en 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 's	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

5

El catalizador A es un catalizador MMT adquirido de Zeolyst que tiene un código de producto Z2K019E y extruido con alúmina para ser una zeolita al 25% en peso. Del polvo de zeolita MTT, 53,7 gramos se combinaron con 2,0 gramos de Methocel y 208,3 gramos de boehmita Catapal B. Estos polvos se mezclaron en un molinillo antes de añadir una mezcla de 18,2 gramos de HNO₃ y 133 gramos de agua destilada a los polvos. La composición se mezcló completamente en el molinillo para obtener una masa extruible del 52% de LOI. La masa se extruyó después a través de una placa de matriz para formar extruidos cilíndricos que tenían un diámetro de 3,18 mm. Los extruidos se secaron después al aire y se calcinaron a una temperatura de 550 °C. El catalizador MMT no se seleccionó para neutralizar los sitios ácidos superficiales, como una amina.

10

El catalizador B es un catalizador SPA comercialmente disponible de UOP LLC.

El catalizador C es un catalizador MTW con una relación sílice-a-alúmina de 36:1. Del polvo de zeolita MTW fabricado según las enseñanzas del documento de Patente US 7,525,008 B2, se combinaron 26,4 gramos con 135,1 gramos de boehmita Versal 251. Estos polvos se mezclaron en un molinillo 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 completamente en el molinillo para obtener una masa extruible del 48% de LOI. La masa se extruyó después a través de una placa de matriz para formar extruidos cilíndricos que tienen un diámetro de 1/32". Los extruidos se secaron después al aire y se calcinaron a una temperatura de 550 °C.

15

20

El catalizador D es un catalizador MFI adquirido en Zeolyst que tiene un código de producto de CBV-8014 que tiene una relación de sílice-a-alúmina de 80:1 y extruido con alúmina para ser una zeolita del 25% en peso. Del 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 un molinillo 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 completamente en el molinillo, después se añadieron 40 gramos adicionales de agua para obtener una masa extruible del 53% de LOI. La masa se extruyó después a través de una placa de matriz para formar extruidos cilíndricos que tienen un diámetro de 3,18 mm. Los extruidos se secaron después al aire, y se calcinaron a una temperatura de 550 °C.

25

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

30

La Tabla 3 compara el RONC ± 3 para cada producto por catalizador y proporciona una clave para la Figura 3. El catalizador B de SPA es superior, pero el catalizador A de MTT es el menos efectivo en la producción de olefinas del intervalo de gasolina.

35

Tabla 3

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

El catalizador SPA fue capaz de lograr un rendimiento superior al 95% en peso de gasolina con un RONC > 95 y con un valor de Engler T90 de 185 °C para todo el producto. La especificación T-90 de gasolina es inferior a 193 °C.

- 5 En la Figura 4, la selectividad de olefinas C₁₂₊ se registra frente a la conversión de buteno normal para proporcionar perfiles para cada catalizador. La Tabla 4 compara el número de cetano derivado ± 2 para cada producto por catalizador y proporciona una clave para la Figura 4.

Tabla 4

Catalizador			Cetano
A	MTT	Círculos	41
B	SPA	Rombos	< 14
C	MTW	triángulos	28
D	MFI-80	asteriscos	36

- 10 La Figura 4 muestra que el catalizador MTT proporciona la selectividad más alta de olefina C₁₂₊ que alcanza más del 70% en peso. Estas selectividades son de un solo paso de la corriente de alimentación a través del reactor de oligomerización. Además, el catalizador MTT proporcionó oligomero C₁₂₊ con el cetano derivado más alto. Se derivó cetano utilizando la norma ASTM D6890 en la fracción C₁₂₊ en el punto de corte de 204 °C (400 °F). Por el contrario, a la selectividad de gasolina, el catalizador A de MTT es superior, pero el catalizador B de SPA es el menos efectivo en la producción de olefinas del intervalo del diésel.
- 15

El catalizador de MTT fue capaz de producir diésel con un índice de cetano mayor que 40. El punto de turbidez del diésel se determinó según la norma ASTM D2500 para ser -66 °C y el T90 fue 319 °C utilizando la norma ASTM D86 Method. La especificación T90 para diésel en los Estados Unidos está entre 282 y 338 °C, por lo que el producto diésel cumple con el estándar de diésel de EE.UU.

20 Ejemplo 2

Se desarrolló y utilizó un método completo de cromatografía de gases bidimensional con detección de ionización de llama (GCxGC-FID) para analizar la composición de las corrientes de productos de oligomerización de olefinas ligeras. Para desarrollar las identificaciones de pico, se utilizó un instrumento GCxGC equipado con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOFMS). Las identificaciones de los picos se verificaron frente a una tabla de puntos de ebullición de olefinas C₈ para determinar la consistencia y para realizar la GC-FID de la muestra olefínica con y sin catalizador de hidrogenación en la entrada de GC para garantizar que los picos asignados a una mono olefina C₈ particular se movieran a sus respectivas isoparafinas C₈ saturadas. La identificación de isómeros de parafina C₈ se puede lograr utilizando el método UOP690. La concordancia cuidadosa de las condiciones cromatográficas entre GCxGC-FID y GCxGC-TOFMS permite traducir las identificaciones realizadas desde el análisis TOFMS al GCxGC-FID para el análisis cuantitativo. Se identificaron y cuantificaron los siguientes 48 compuestos en la región C₈:

25

30

Las especies de olefinas C₈ identificadas se enumeran de la siguiente manera: 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.

35

40

Las olefinas C₈ en el producto de oligomero producido por los cuatro catalizadores se evaluaron por el método de GCxGC-FID para caracterizar el compuesto de producto de oligomero por tipo de olefina. El análisis de GCxGC en el producto compuesto del experimento se utilizó para comparar los isómeros olefinicos del producto de los catalizadores A y B como se muestra en la Tabla 5.

5

Tabla 5

Especies de isómeros	Fracción de catalizador A, % en peso	Fracción de 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 = lineales	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 polares desconocidos	0,82	2,52
Total	100	100

El catalizador B, SPA, produce más del 70% en peso de olefinas C₈ y más del 70% en peso de las olefinas C₈ son trimetilpentenos. Sin embargo, el catalizador A, MTT, produce poco más del 31% en peso de olefinas C₈, de las cuales solo el 23% en peso de las olefinas C₈ son trimetilpentenos. El catalizador A produjo casi el 30% en peso de olefinas C₁₂. Es evidente que el MTT puede producir un producto más lineal y más grande a partir de olefinas ligeras como el buteno.

Las comparaciones se muestran en la Tabla 6. Todos los porcentajes están en porcentaje en peso. "Fracción de composición" es la fracción de las especies en toda la composición. La "fracción de olefina" es la fracción de las especies entre las olefinas C₈. Las "ramificaciones promedio" para las olefinas C₈ son las ramificaciones promedio o grupos alquilo por molécula de olefina calculados por la relación de la suma del peso total de cada isómero de olefinas C₈ ramificadas multiplicado por el número de grupos alquilo de ese isómero en la composición dividida por el peso total del octeno normal, metil hepteno, dimetil hexeno y trimetil penteno en la composición. La "fracción de isómero de olefina" es una fracción del isómero de olefina C₈ con la estructura entre todas las olefinas C₈. "olefinas TMP/C₈" es la relación de trimetil peteno entre octeno lineal, metil hepteno, dimetil hexeno y trimetil penteno.

20

Tabla 6

Especies de olefinas C ₈	Catalizador			
	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 de isómeros de olefinas 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

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

Ejemplo 3

15 Dos tipos de alimentación se oligomerizaron sobre el catalizador de oligomerización A del ejemplo 1, zeolita MTT. Las Alimentaciones 1 y 2 en contacto con el catalizador A se muestran en la Tabla 7. La Alimentación 1 es del Ejemplo 1.

Tabla 7

	Alimentación 1	Alimentación 2
Componente	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 & 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

5 En la Alimentación 2, la olefina C₅ se compone de 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno que comprende el 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 del 0,1% en peso en ambas alimentaciones. Las condiciones de reacción fueron 6,2 MPa y 1,5 WHSV. La temperatura máxima del lecho del catalizador fue de 220 °C. Los logros de oligomerización se muestran en la Tabla 8.

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₊ totales, % en peso	78	79
Selectividad C ₁₂₊ totales, % en peso	71	56
Rendimiento de gasolina neta, % en peso	35	44
Rendimiento de destilado neto, % en peso	76	77

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

15 Este sorprendente resultado indica que al añadir olefinas C₅ a la alimentación, se puede obtener un mayor rendimiento de gasolina sobre el catalizador A, MTT. Esto se confirma por el mayor rendimiento de gasolina neta y la menor selectividad a la fracción C₁₂₊ para la Alimentación 2 que para la Alimentación 1. Además, pero no en el mismo grado, al añadir olefinas C₅ a la alimentación, puede prepararse un mayor rendimiento de material del intervalo del destilado. Esto se confirma por el mayor rendimiento de destilado neto para la Alimentación 2 que para

20

la Alimentación 1 en una sola pasada. El rendimiento de gasolina se clasificó por producto que cumplía con el requisito de Engler T90 y el rendimiento de destilado se clasificó por producto en ebullición a más de 150 °C (300 °F).

Ejemplo 4

5 Tres tipos de alimentación se oligomerizaron sobre el catalizador de oligomerización B 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 utilizó isooctano como disolvente con la Alimentación 3 porque se espera que se comporte de manera inerte igual que el isobutano. La Alimentación 4 es similar a la Alimentación 2 pero tiene los pentenos divididos en partes iguales entre iso y pentenos normales, que se espera encontrar más o menos en un producto de FCC y diluido con isobutano en lugar de hexano e isobutano.

10

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 & 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 la reacción fue 3,5 MPa. Los logros de la oligomerización se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

	Alimentación 2	Alimentación 3	Alimentación 4
WHSV, hr⁻¹	,75	1,5	,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 C₄, %	95	92	93
Conversión de olefina nC₄, %	95	90	93
Conversión de olefina C₅, %	90	n/a	86
Selectividad C₅-C₇, % en peso	8	5	8
Selectividad C₈-C₁₁, % en peso	77	79	77
Selectividad C₁₂-C₁₅, % en peso	15	16	15
Selectividad C₁₆₊, % en peso	0,3	0,1	,01
Selectividad C₉₊ total, % en peso	35	20	25

Selectividad C₁₂₊ total, % en peso	17	16	15
Rendimiento gasolina neta, % en peso	94	92	91
Rendimiento destilado neto, % en peso	32	18	23
RONC (±3)	97	96	96
Engler T-90, °C	182	164	182

5 La conversión de olefinas fue al menos del 90% y la conversión de buteno normal fue superior al 90%. La conversión de olefina C₄ normales alcanzó el 90% con olefinas C₅ en la Alimentación 2 y fue del 97% sin olefinas C₅ en la Alimentación 1. La conversión de olefinas C₅ alcanzó el 90% pero fue menor cuando tanto iso como olefinas C₅ normales estaban en la alimentación.

10 Se puede ver que el catalizador SPA minimizó la formación de especies C₁₂₊ por debajo del 20% en peso a 16 y 17% en peso, respectivamente, sin y con olefinas C₅ en la corriente de alimentación de oligomerización. Cuando se añadieron olefinas C₅ normales, la formación de C₁₂₊ se redujo al 15% en peso. El oligomerato C₆₊ producido por las tres alimentaciones cumplió con la especificación de gasolina T-90, lo que indica que el 90% en peso hervía a temperaturas inferiores a 193 °C (380 °F). El número de octano de investigación (RON) para los tres productos fue alto, superior a 95, con y sin olefinas C₅ sustanciales presentes.

Ejemplo 5

15 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 el 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 del 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	Círculos
1-buteno	Triángulos
3-metil-2-buteno y 3-met-1-buteno	Rombos
2-buteno (cis & trans)	asterisco

20 La Figura 5 muestra las conversiones para cada una de las olefinas en la Alimentación 2 sobre el catalizador B, SPA. Se logró más del 95% de conversión de olefinas C₄ normales a más del 90% de conversión de buteno. La conversión de penteno alcanzó el 90% a más del 90% de conversión de buteno. La conversión de buteno normal en realidad excedió la conversión de isobuteno a una conversión a una alta conversión de buteno superior al 95%.

Ejemplo 6

25 Tres alimentaciones se oligomerizaron para demostrar la capacidad del catalizador A, MTT, para producir oligomerato del intervalo de diésel reciclando el oligomerato del intervalo de gasolina a la zona de oligomerización. La Alimentación 1 del Ejemplo 1 con un diluyente de isobutano se probó junto con la Alimentación 5 que tenía un diluyente de hexano normal y la Alimentación 6 que tenía un diluyente de isobutano, pero enriquecido con diisobuteno para representar oligómeros del intervalo de gasolina de reciclaje. Las alimentaciones se muestran en la Tabla 12.

30 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 & 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 ter-butílico	0	0,0008	0,0008
Diisobuteno	0	0	60
Total	100	100	100
Símbolos de la Figura 6	cuadrado	rombo	asterisco

Las condiciones de oligomerización incluyeron una presión de 6,2 MPa, 0,75 WHSV sobre el catalizador A, MTT. La conversión de buteno normal en función de la temperatura se representa gráficamente en la Figura 6 para las tres alimentaciones.

- 5 La Figura 6 demuestra que la Alimentación 6 con el oligómero de diisobuteno tiene una mayor conversión de buteno normal a temperaturas equivalentes entre 180 ° y 240 °C. En consecuencia, el reciclaje de oligómero 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 muestran en la Tabla 13.

10

Tabla 13

Componente	Símbolos en las Figuras 7 & 8
Isobutileno	Círculo
1-buteno	Triángulo
2-buteno (cis & trans)	asterisco

Con conversiones de buteno más altas y con reciclaje de diisobuteno, el isobuteno tiene la conversión más baja tanto con 1-buteno como 2-buteno que tienen una mayor oligomerización en oligómeros. Sin embargo, sin el reciclaje de diisobuteno, el isobuteno experimenta la mayor conversión, pero con la conversión de 1-buteno aparentemente superado la conversión de isobuteno en más del 94% de conversión de buteno total. Esperamos el mismo rendimiento para la Alimentación 1 con diluyente de isobutano.

15

La Tabla 14 proporciona el rendimiento de alimentación para las tres alimentaciones en condiciones seleccionadas para lograr una alta conversión de buteno y un alto rendimiento de C₁₂₊ que incluye 6,2 MPa de presión.

Tabla 14

Carrera	Alimentación 1	Alimentación 5	Alimentación 6
WHSV, hr ⁻¹	0,9	0,6	0,7
Temperatura del lecho máxima, °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 de diésel, % en peso	72	74	73

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

Ejemplo 7

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

Tabla 15

Símbolo	Alimentación 1-sólido	Alimentación 5-hueco
Selectividad olefina C ₁₂₊	Triángulos	
Selectividad olefina C ₈ -C ₁₁	Círculos	
Selectividad olefina C ₅ -C ₇	Cruces griegas	Asteriscos

15 Ejemplo 8

20 Las tres diferentes alimentaciones que representan el oligomerato del producto se sometieron a ensayos de craqueo en micro reactores sobre tres catalizadores diferentes. Las tres alimentaciones fueron 2,4,4-trimetil-1-penteno, 1-octeno y mezcla de C₁₂ y olefinas más grandes que contenían moléculas lineales. Los tres catalizadores incluían un aditivo ZSM-5 con 40% en peso de cristales de ZSM-5, zeolita Y y una mezcla de 25% en peso del aditivo ZSM-5 y 75% en peso de zeolita Y, de modo que el 10% en peso de la mezcla eran cristales de ZSM-5. Las condiciones del ensayo incluyeron 565 °C, 10,3 kPa (calibre) y un tiempo de residencia de 0,05 segundos en condiciones de alimentación estándar de 25 °C y presión atmosférica. Las alimentaciones eran una mezcla de 10% en moles de hidrocarburos, 5% en moles de corriente y el resto de nitrógeno. La Tabla 16 proporciona la clave para las Figuras 10-12.

25 Tabla 16

Componente	Clave
Conversión, %	Líneas diagonales
Rendimiento olefina C ₃ , % en peso	Relleno punteado
Rendimiento olefina C ₄ , % en peso	Trama cruzada
Rendimiento olefina C ₅ , % en peso	Trama cruzada diagonal
ZSM-5	Izquierda
Zeolita Y	Medio
Mezcla 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 lograr una alta conversión de 2,4,4-trimetil-1-penteno sobre ZSM-5 sólo fue muy difícil. La misma alimentación sobre Zeolita Y o la mezcla de ZSM-5 y Zeolita Y alcanzó fácilmente una alta conversión. La

mezcla de zeolita ZSM-5 y zeolita Y tuvo el mayor rendimiento de propileno. La Figura 11 muestra que la conversión de 1-octeno fue muy alta en los tres catalizadores. Vimos un patrón similar para metil hepteno en un ensayo separado. Nuevamente, la mezcla de ZSM-5 y zeolita Y tuvo el mayor rendimiento de propileno. 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 tuvo el mayor rendimiento de propileno de todas las alimentaciones probadas. ZSM-5 solo no pudo lograr mucha conversión de la alimentación de olefina C₁₂ y más grande.

Este ejemplo establece que la alimentación de oligomerato producido sobre el catalizador A del Ejemplo 1, MTT, que produce menos del trimetilpenteno, pero más de las olefinas C₈ lineales y menos ramificadas y olefinas C₁₂ a una unidad de FCC proporcionará la mejor alimentación de FCC para craquear la mayor cantidad de propileno.

10 Ejemplo 9

Se hicieron reaccionar tres alimentaciones sobre el catalizador de equilibrio de FCC que comprende 8% en peso de ZSM-5. La Alimentación 7 comprendía VGO hidrotratada con un contenido de hidrógeno del 13,0% en peso. La Alimentación 8 comprendía el mismo VGO mezclado con el 25% en peso de producto de oligomerato catalizado por el catalizador A del Ejemplo 1. La alimentación 9 comprendía la misma VGO mezclada con un 25% en peso de producto de oligomerato catalizado por el catalizador B del Ejemplo 1. Las alimentaciones se calentaron a 260-287 °C y se pusieron en contacto con el catalizador de FCC en un aparato de tubo vertical para lograr 2,5-3,0 segundos de tiempo de residencia. La Figura 13 registra los rendimientos de olefina C₃ versus la conversión de VGO. La clave para la Figura 13 está en la Tabla 17.

Tabla 17

Alimentación	Composición	Clave
Alimentación 7	VGO	Rombos sólidos
Alimentación 8	Oligomerato VGO/MTT	Cuadrados
Alimentación 9	Oligomerato VGO/SPA	Triángulos

20

La Figura 13 muestra que el reciclaje del producto de oligomerato a la zona de FCC puede aumentar la producción de propileno. En el vértice de la curva de rendimiento de propileno de VGO solo, la alimentación que comprende VGO y oligomerato proporcionó 3,2% en peso más de rendimiento de propileno de la zona de FCC.

25

En lo anterior, todas las temperaturas se establecen en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario. 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 o cerrarse según la intención de la descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir olefinas que comprende:
 - craquear una corriente de hidrocarburos sobre un catalizador de FCC en una zona de FCC para producir un catalizador de FCC gastado y una corriente de producto craqueado;
- 5 obtener una corriente de alimentación de oligomerización que comprende hidrocarburos C₄ y C₅ de dicha corriente de producto craqueado;
 - pasar dicha corriente de alimentación de oligomerización a una zona de oligomerización para oligomerizar olefinas en dicha corriente de alimentación de oligomerización en fase líquida para producir una corriente de oligomerato;
- 10 fraccionar la corriente de oligomerato en una columna desbutanizadora para proporcionar una primera corriente ligera superior de oligomerato vaporoso que comprende hidrocarburos C₄ y una primera corriente inferior de oligomerato líquido que comprende hidrocarburos C₅₊, estando la presión superior en la columna desbutanizadora entre 300 y 350 kPa (calibre) y estando la temperatura inferior entre 250 °C y 300 °C;
 - fraccionar la primera corriente inferior de oligomerato líquido que comprende hidrocarburos C₅₊ en una columna despentanizadora para proporcionar una corriente intermedia que comprende hidrocarburos C₅ y una corriente de producto inferior de oligomerato líquido que comprende hidrocarburos C₆₊, estando la presión superior en la columna despentanizadora entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60 kPa (calibre) y estando la temperatura inferior entre 225 °C y 275 °C; y
 - reciclar una corriente de reciclaje intermedia que comprende hidrocarburos C₅ a dicha zona de oligomerización para mantener la fase líquida.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además reciclar una corriente de reciclaje de FCC que comprende hidrocarburos C₆₊ tomada de dicha corriente de producto de oligomerato a dicha zona de FCC.
3. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además tomar una corriente de purga que comprende hidrocarburos C₅ de dicha corriente intermedia y purgar dicha corriente de purga del proceso.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 1 en donde un catalizador de oligomerización en dicha zona de oligomerización comprende un catalizador de ácido fosfórico sólido.
5. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además reciclar una corriente de oligomerato de reciclaje que comprende olefinas C₆₊ tomadas de dicha corriente de producto de oligomerato a dicha zona de oligomerización para mantener la fase líquida.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 5 en donde un catalizador de oligomerización en dicha zona de oligomerización es una zeolita que tiene una estructura de poro de diez anillos unidimensional.
7. El proceso de la reivindicación 6 en donde dicho catalizador de oligomerización comprende una zeolita MTT.
8. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además separar la corriente de alimentación del separador de destilado que comprende olefinas C₆₊ tomadas de dicha corriente de producto de oligomerato en una corriente de gasolina y una corriente de diésel.
- 35 9. El proceso de la reivindicación 3 que comprende además separar dicha corriente de purga de dicha corriente intermedia en una columna de extracción lateral que recibe dicha corriente intermedia como un corte lateral de una columna desbutanizadora.

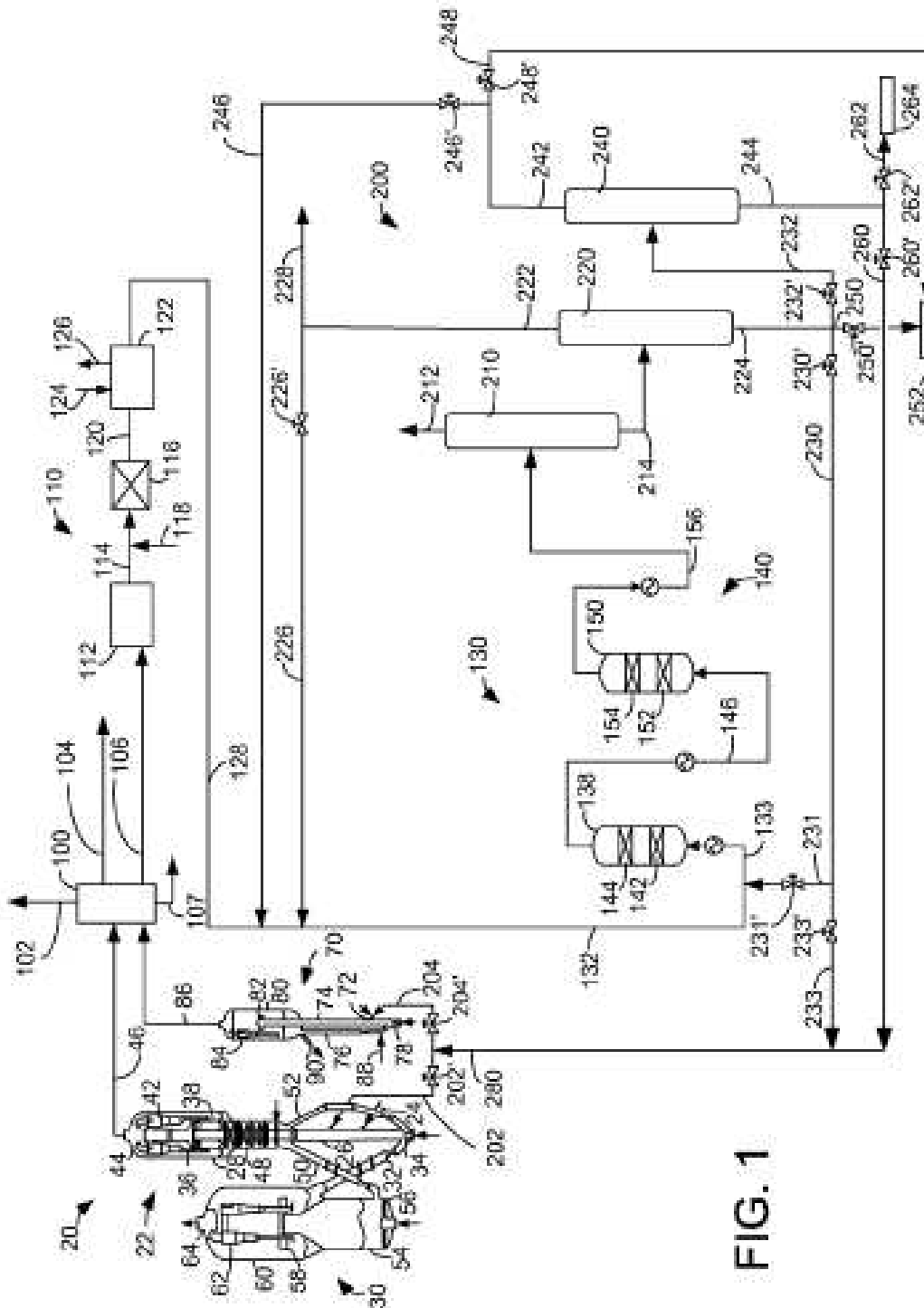


FIG. 1

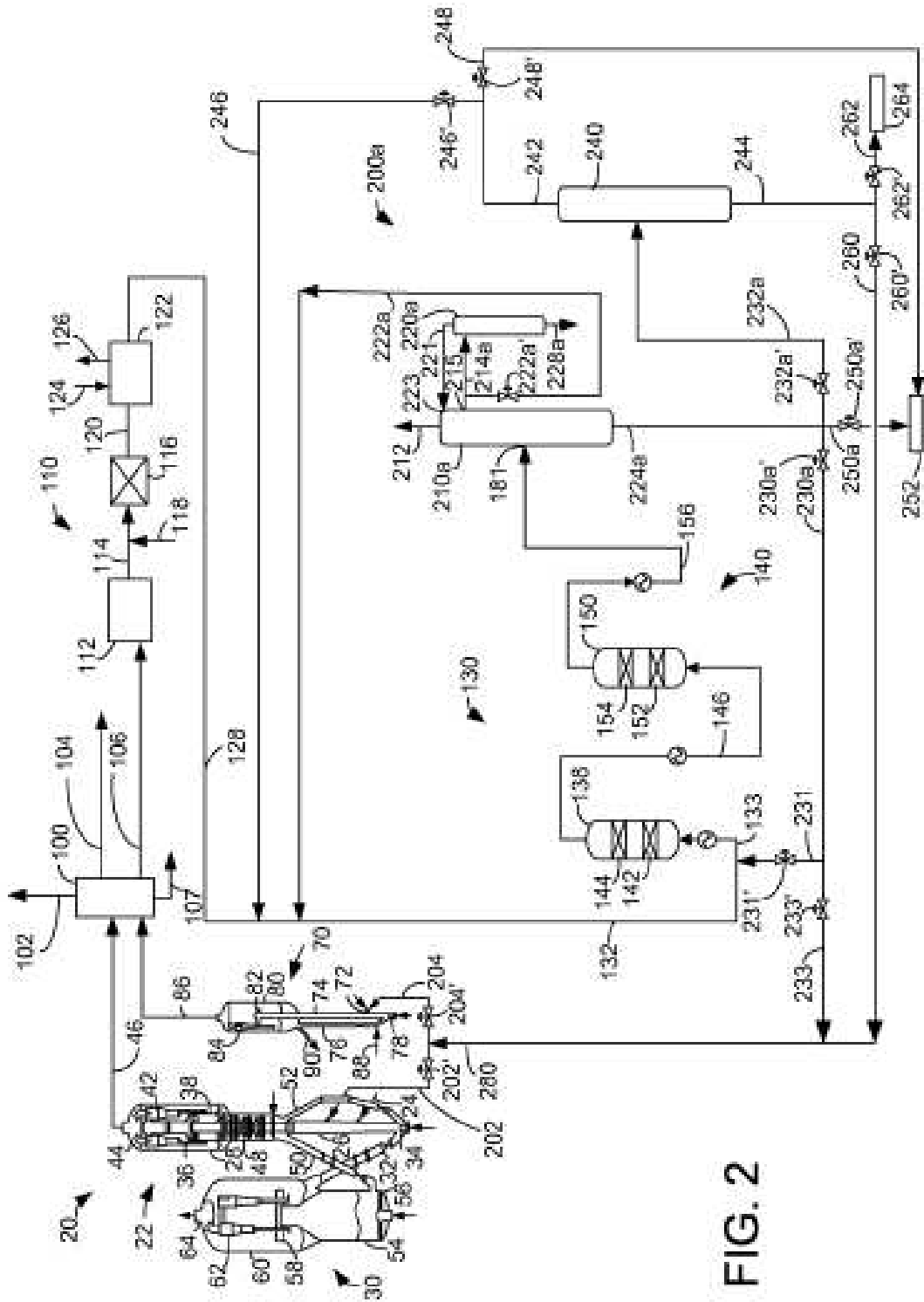


FIG. 2

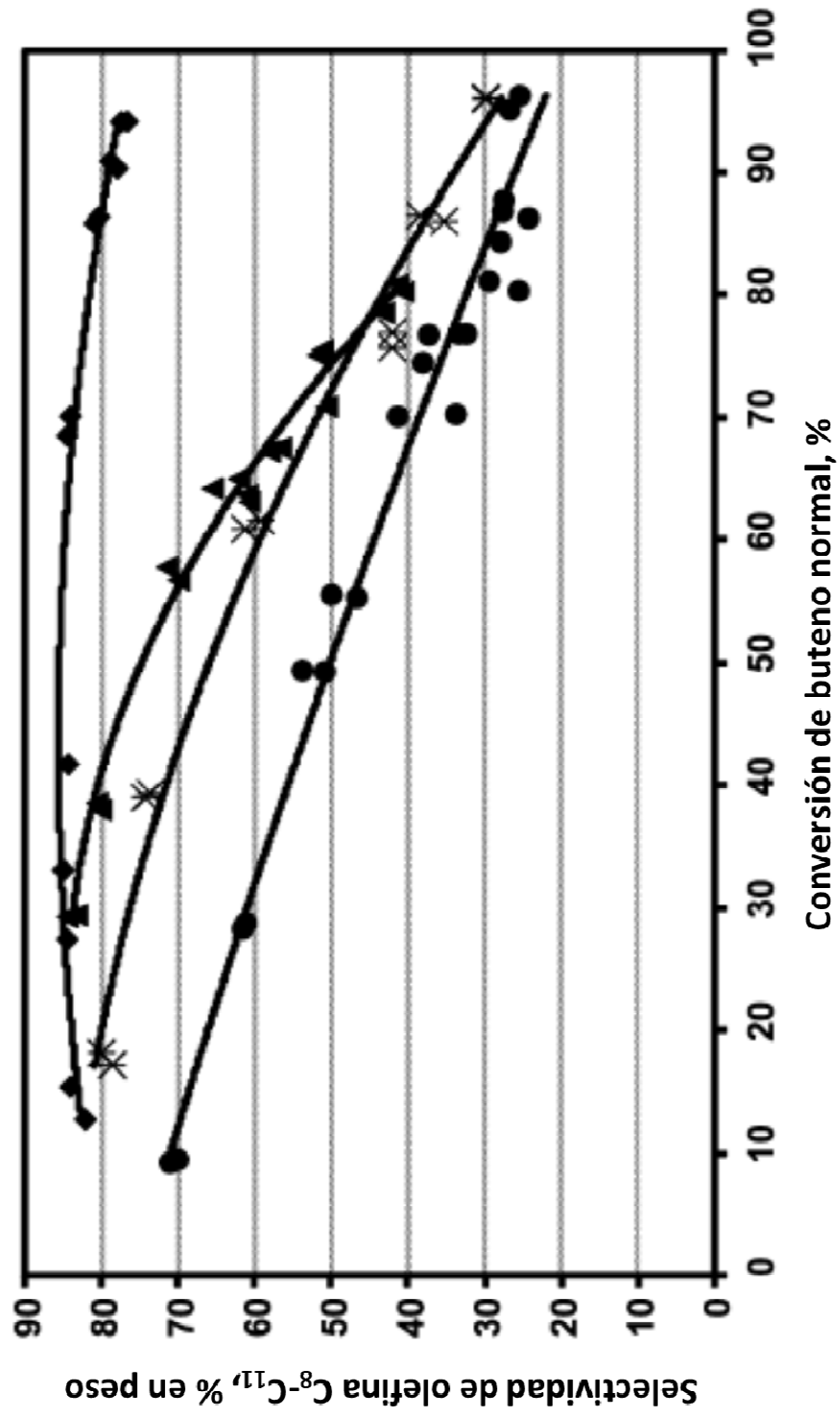


FIG. 3

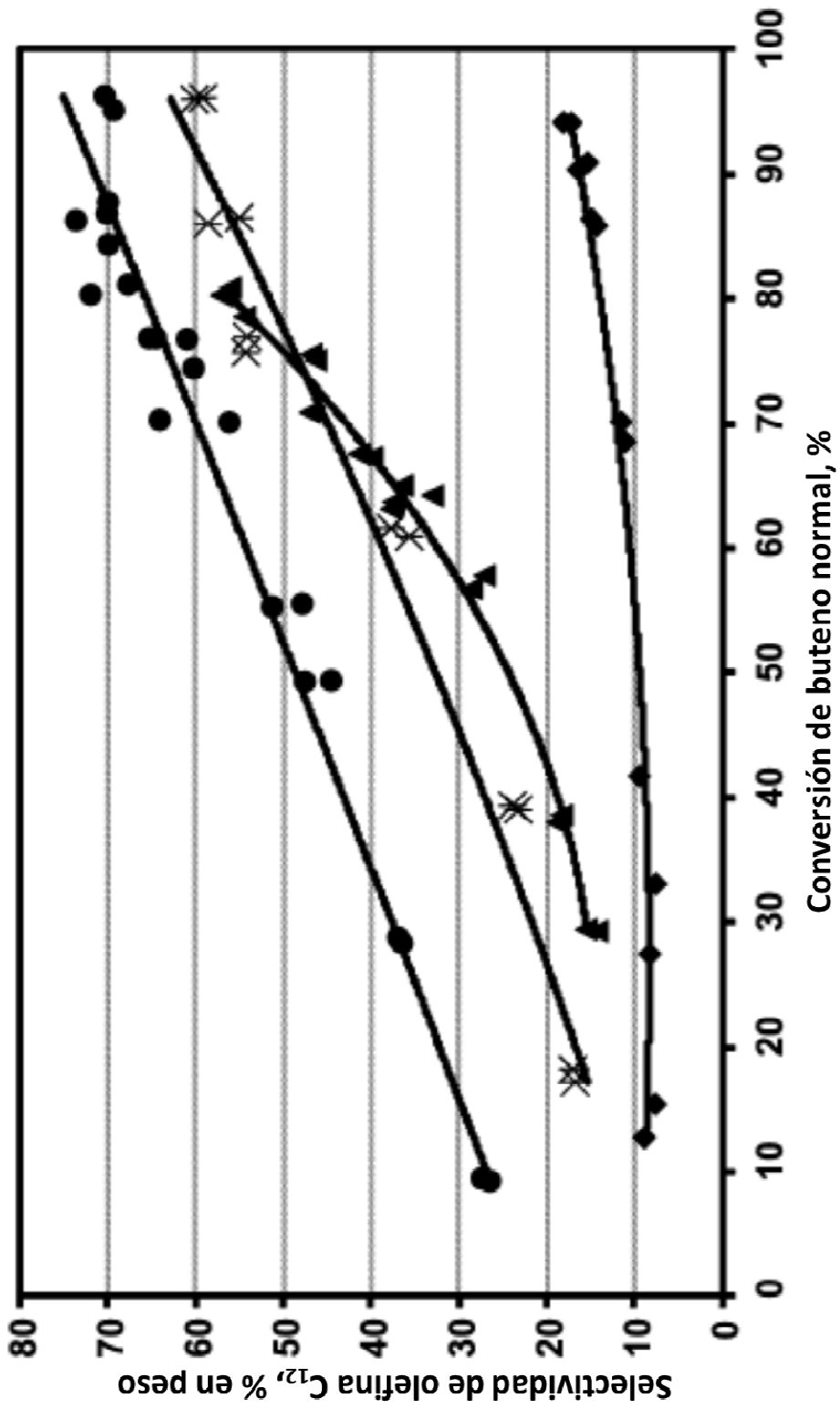


FIG. 4

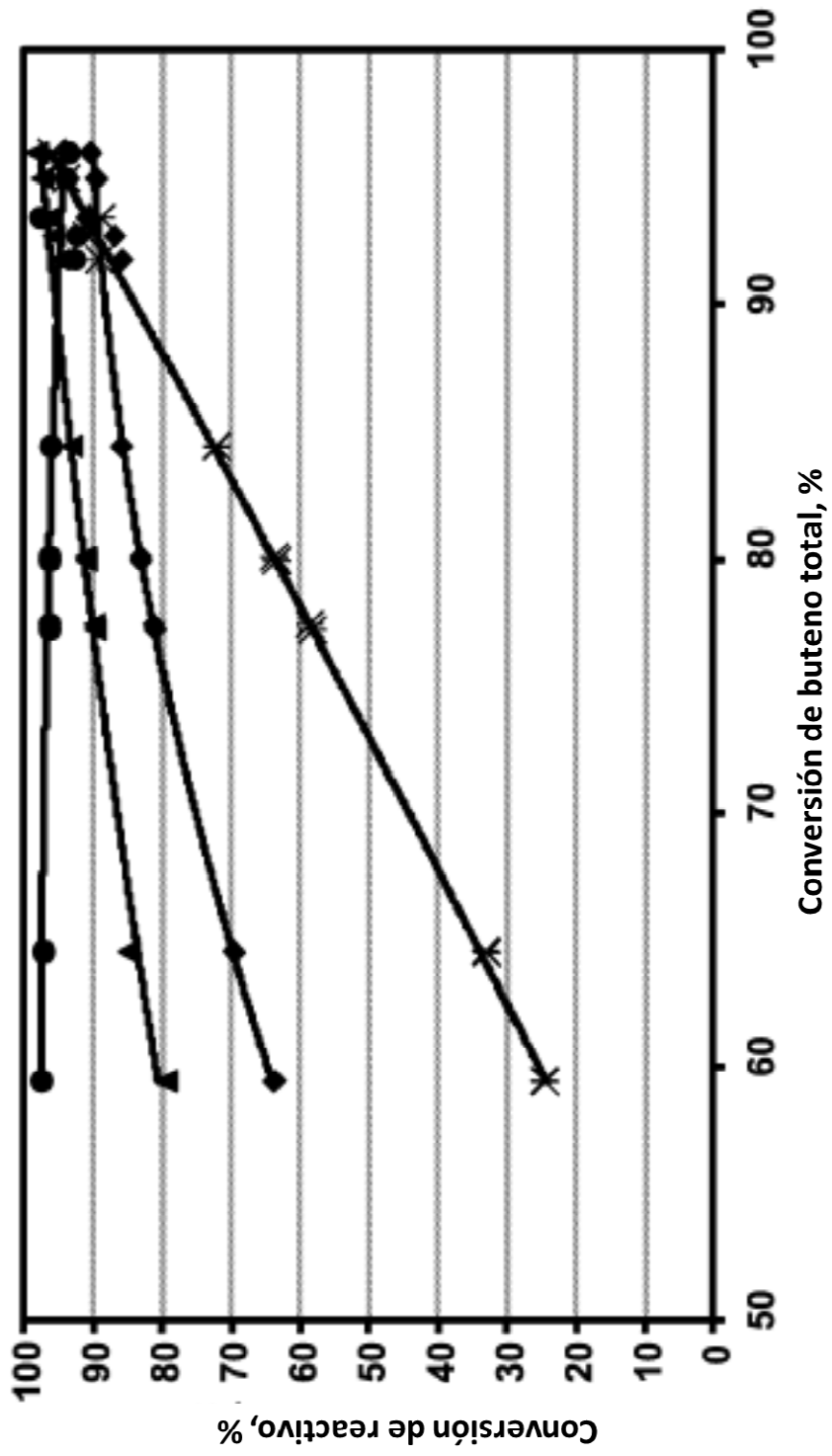


FIG. 5

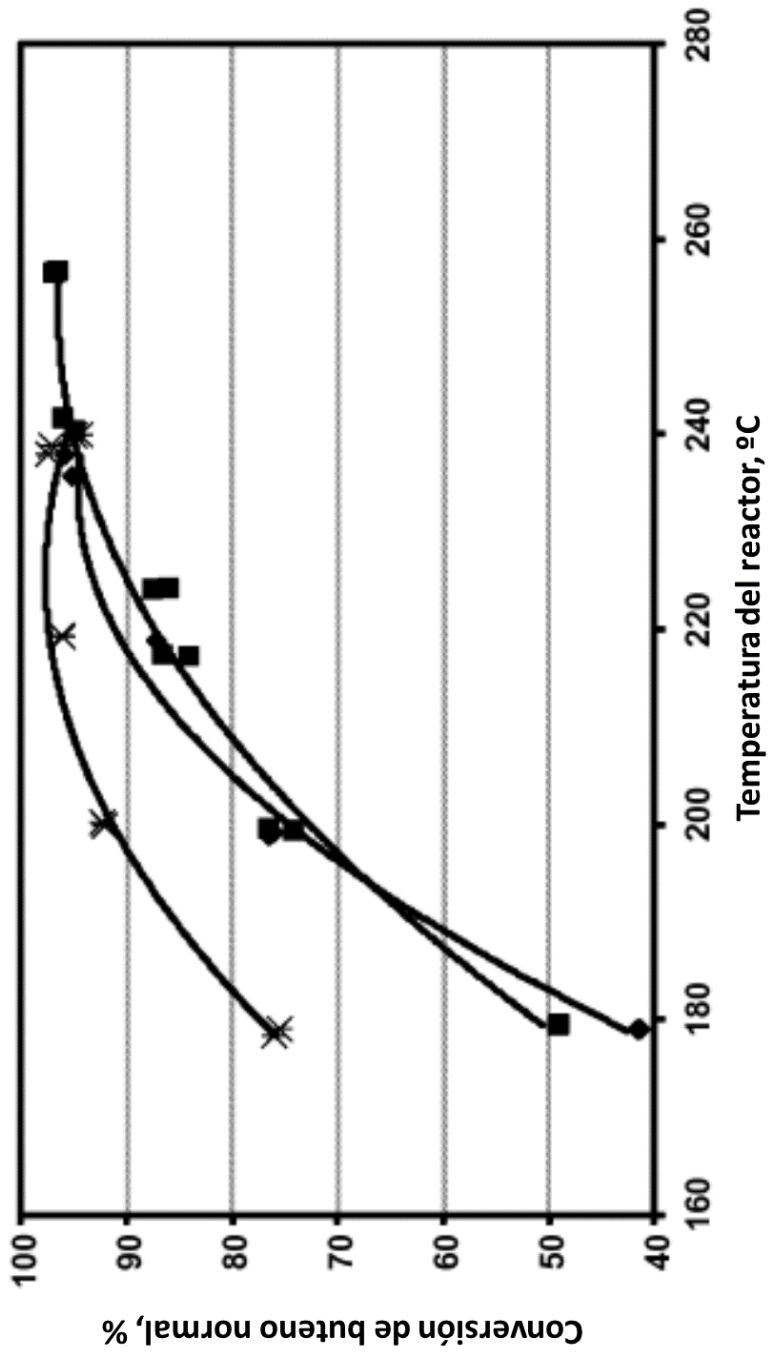


FIG. 6

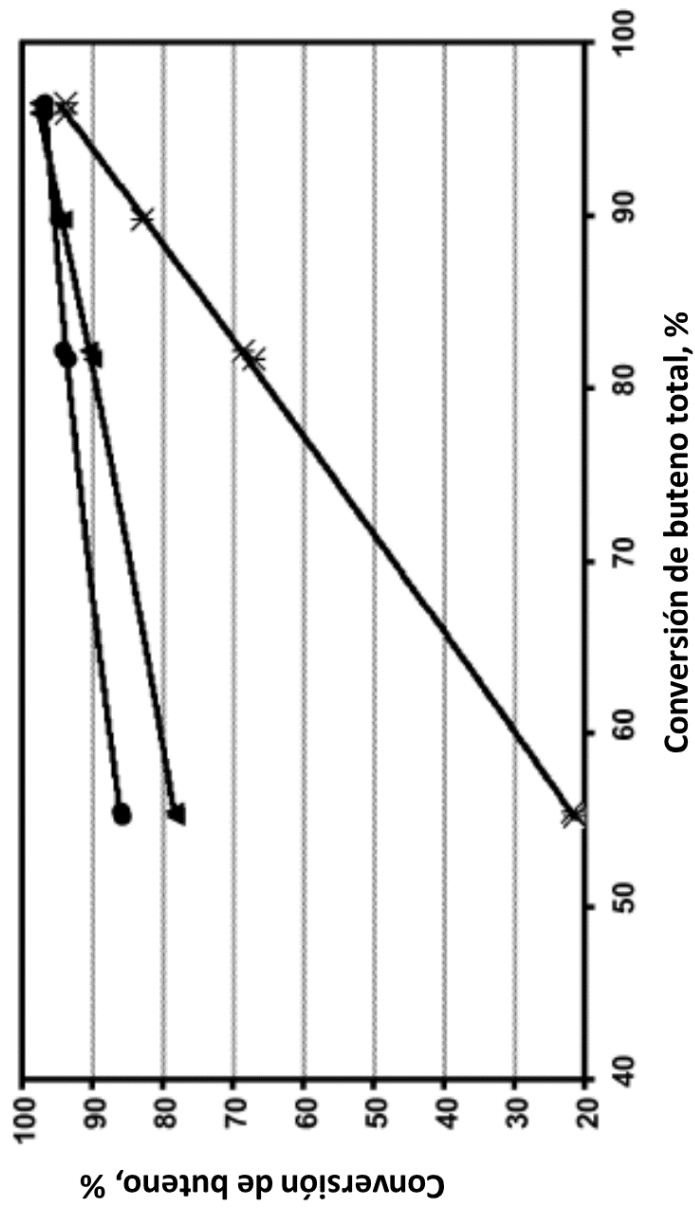


FIG. 7

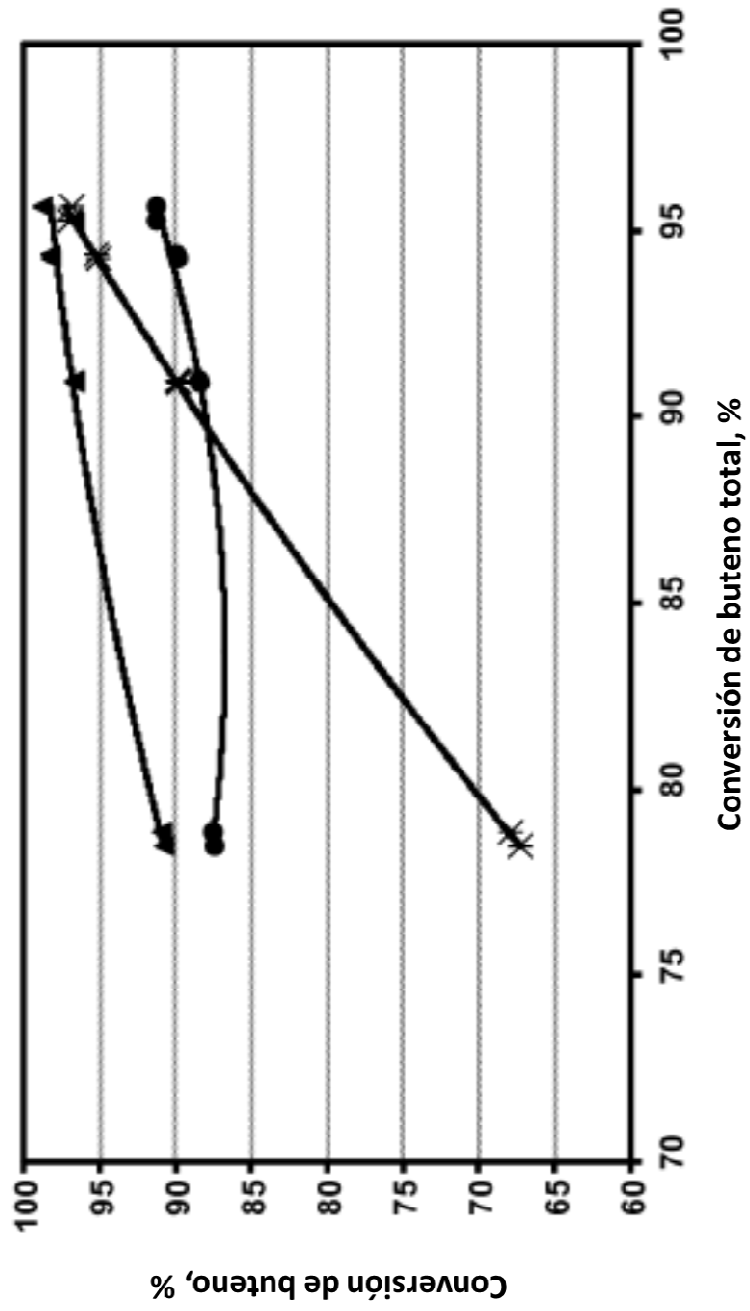


FIG. 8

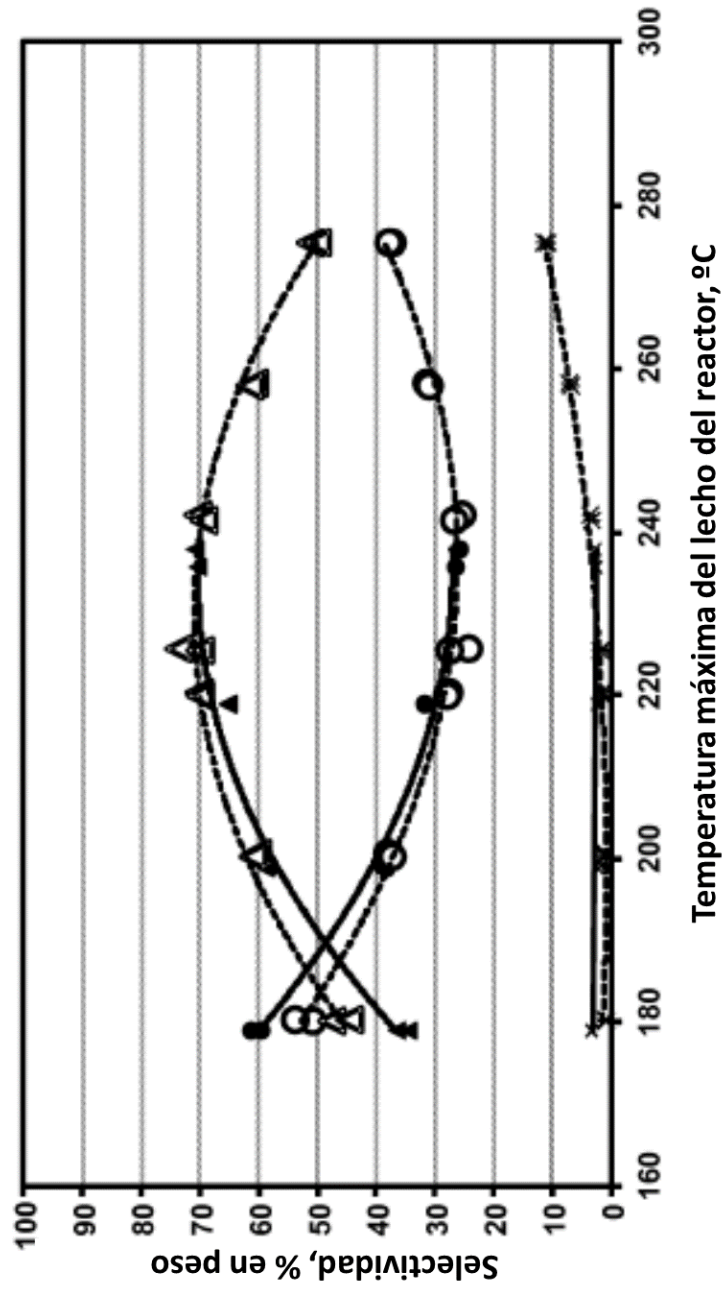


FIG. 9

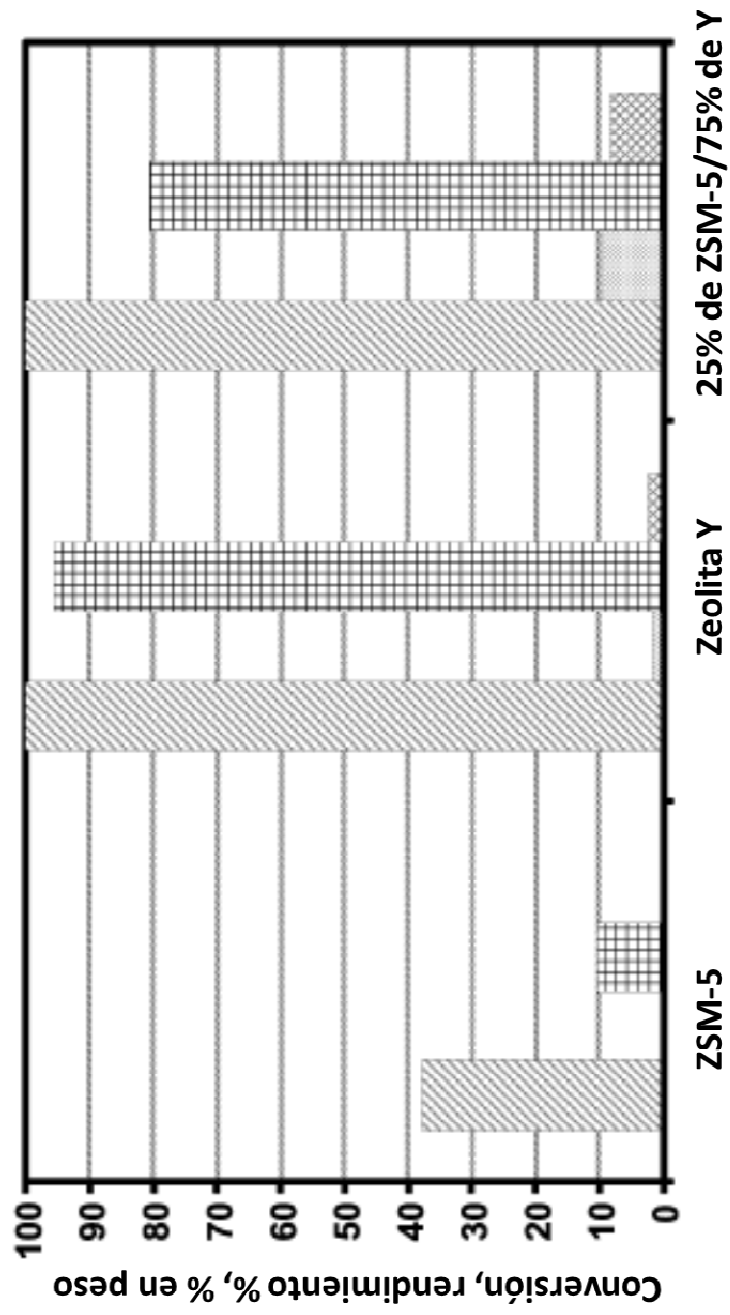


FIG. 10

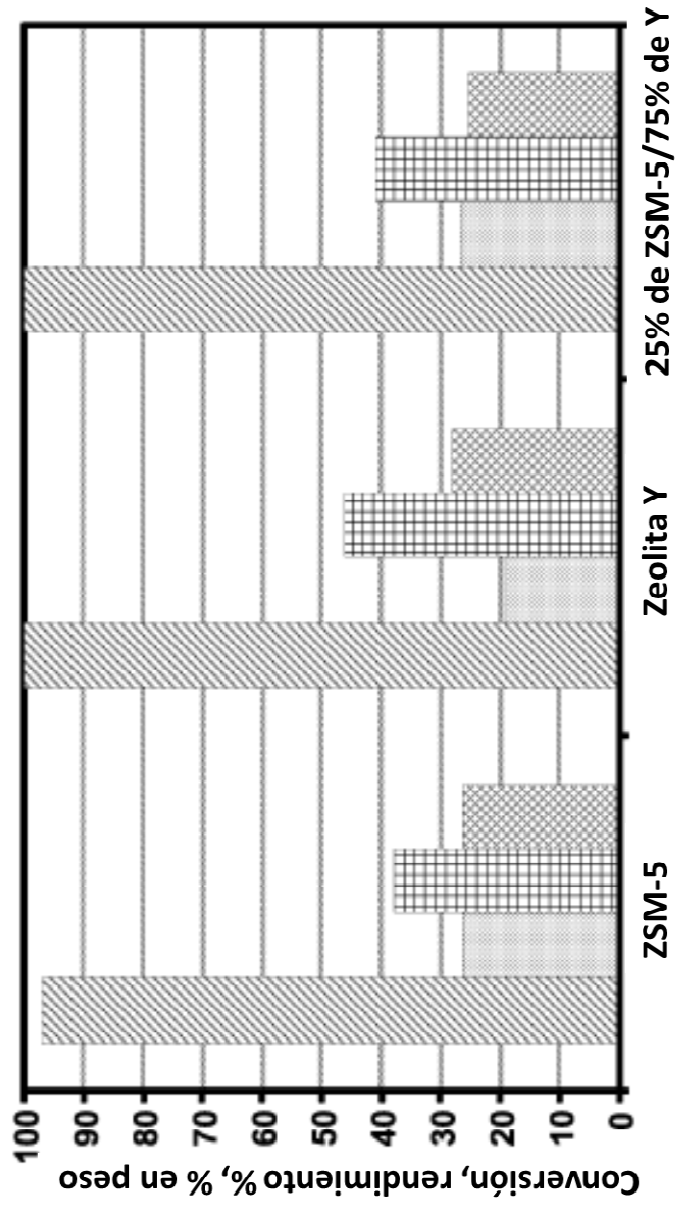


FIG. 11

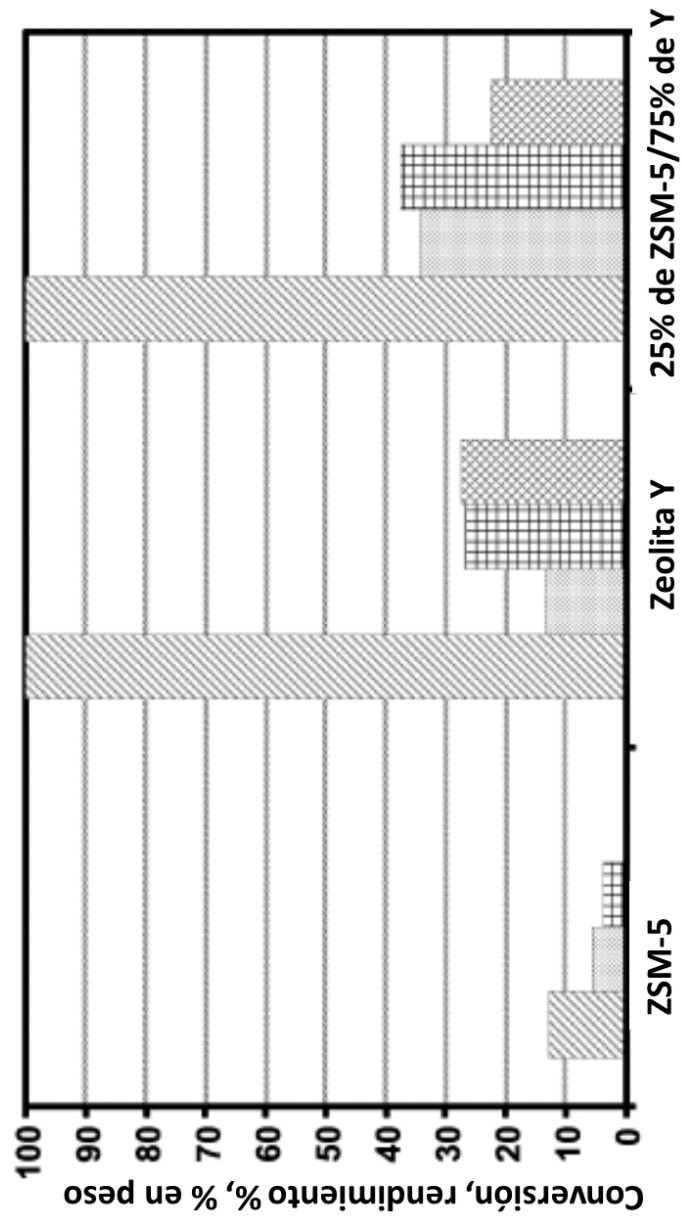


FIG. 12

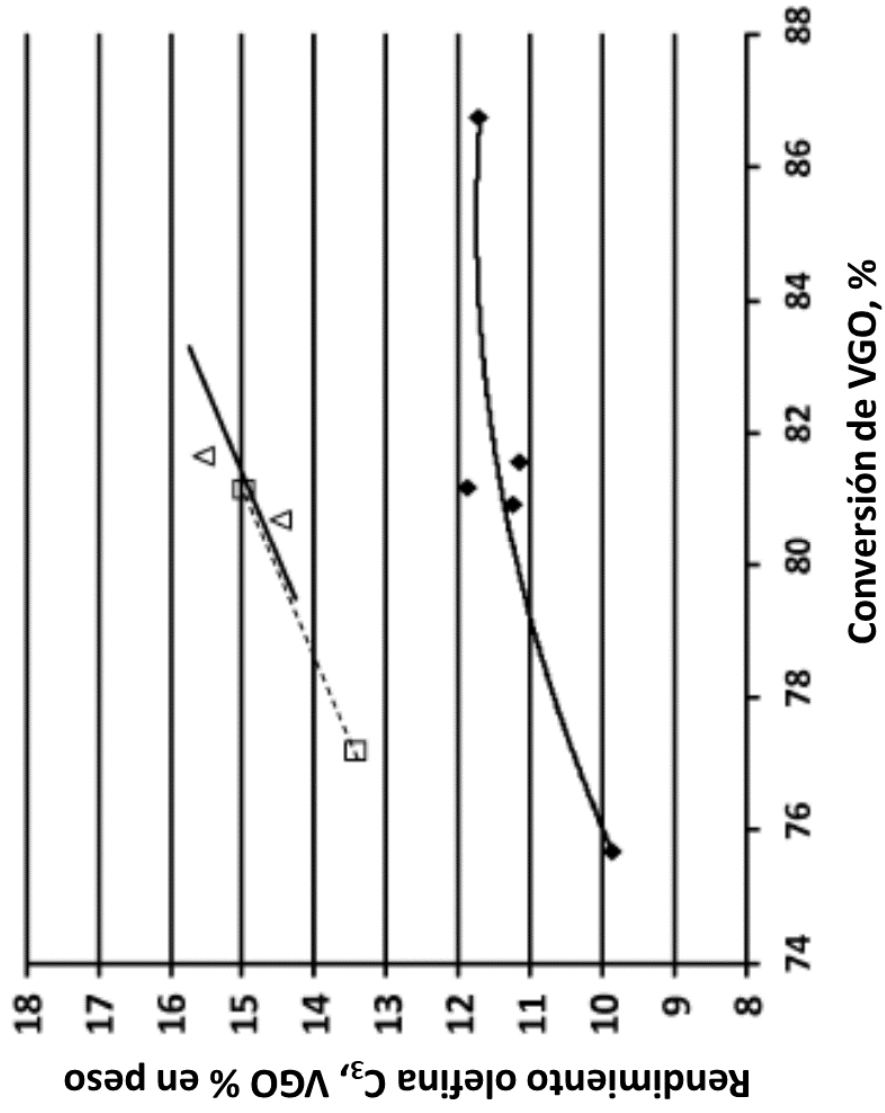


FIG. 13