

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE DESTILADOS INTERMEDIOS, EN PARTICULAR QUEROSENO, A PARTIR DE UNA MATERIA PRIMA ALCOHÓLICA

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a la conversión de una materia prima alcohólica y, más concretamente, de una materia prima de etanol, preferiblemente bioetanol, en destilados medios, en particular en una base de combustible de gasóleo y/o queroseno, mediante un proceso que comprende una etapa de deshidratación de la materia prima y dos etapas sucesivas de oligomerización.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La demanda del uso de biomasa como sustituto, al menos parcial, de los recursos petrolíferos en la síntesis de combustibles va a aumentar. Por ello, el uso del bioetanol para la síntesis de bases para combustibles está suscitando un interés cada vez mayor.

El bioetanol es etanol de origen agrícola, es decir, se produce a partir de una fuente renovable derivada de la biomasa, como, por ejemplo, materiales vegetales vivos.

Hoy en día, la mayor parte del bioetanol se produce mediante la fermentación de azúcares contenidos en materias primas de origen vegetal. A partir de plantas productoras de azúcar, la primera etapa de la conversión consiste en obtener un licor azucarado mediante extracción con agua caliente, en el caso de la remolacha, o mediante trituración y prensado, en el caso de la caña de azúcar. Tras una posible concentración, estos licores o jarabes se introducen en fermentadores donde tiene lugar la conversión biológica de los azúcares en etanol con la coproducción de CO₂ bajo la acción de microorganismos (levaduras). Los vinos obtenidos contienen alrededor del 10 % de alcohol en agua. Una etapa de destilación permite alcanzar la composición azeotrópica de la mezcla binaria etanol/agua (8 % de agua). Para lograr una deshidratación completa, es necesario el paso a través de un tamiz molecular. En las plantas cerealeras (maíz, trigo), los azúcares que pueden fermentarse para producir etanol se encuentran en forma de un polímero denominado almidón; para liberarlos, es necesaria una etapa preliminar de hidrólisis catalizada por enzimas.

Recientemente también se han puesto a disposición tecnologías que permiten la conversión de biomasa lignocelulósica (madera, hierba, paja y otros residuos agrícolas, y similares) en bioetanol. Estas tecnologías permiten utilizar recursos que no compiten con la alimentación de personas o animales (en el sentido de la ganadería).

También existen tecnologías que permiten obtener etanol a partir de gases residuales de la industria siderúrgica o de la incineración de residuos domésticos, mediante la gasificación de dichos residuos y la posterior fermentación microbiana a partir del CO y de una parte del CO₂ del gas, así como de los aportes de nutrientes para los microorganismos.

El uso del etanol está destinado esencialmente a la producción de gasolina y no a la producción de gasóleos y querosenos. Otra vía muy prometedora es el uso del etanol como biocombustible en motores diésel. El biocombustible E-Diesel es una mezcla compuesta por entre un 85 % y un 95 % de diésel, de etanol anhidro (sin agua) y de un paquete de aditivos producido especialmente para garantizar la estabilidad de la mezcla y superar algunas de las desventajas del bioetanol, como su bajo índice de cetano o su escasa lubricidad.

La mezcla del diésel convencional con etanol y el aditivo mejora el proceso de combustión y aumenta ligeramente la volatilidad del combustible. El resultado principal es la reducción de las emisiones de gases contaminantes regulados, como las partículas (PM10) y el humo. Esta reducción se debe al contenido de oxígeno del biocombustible, que limita la formación de partículas durante la combustión del combustible. Esto se debe a que estas moléculas que contienen oxígeno permiten una mejora sustancial de la calidad de la combustión gracias a la presencia de oxidante en el mismo lugar donde tiene lugar la reacción de oxidación. La mezcla de bioetanol con gasóleo también tiene como principal consecuencia y desventaja la reducción del punto de inflamación.

La mezcla de un combustible de aviación convencional (denominado Jet A1 en el sentido de la especificación aduanera) con etanol no es aceptada por los fabricantes de componentes en la especificación comercial vigente (ASTM D7566), principalmente por problemas de inflamabilidad (punto de inflamación), estabilidad, absorción de agua y contenido energético por litro. Estas deficiencias sugieren que, aunque sea posible hacer volar aviones pequeños con etanol, su uso en las flotas existentes simplemente no es viable.

La conversión del etanol en hidrocarburos es, por lo tanto, una vía ventajosa para la valorización de los recursos renovables en la dirección de los combustibles.

La bibliografía es muy amplia sobre la conversión de alcoholes, por ejemplo del tipo metanol, en olefinas o aromáticos, sobre catalizadores ácidos, a menudo catalizadores zeolíticos, para producir una fracción de gasolina.

La producción de etileno a partir del etanol es un proceso conocido, que se ha desarrollado a escala industrial en varias unidades. Así, en la década de 1970, tras la crisis del petróleo, se construyeron en Brasil unidades para la deshidratación del etanol con el fin de obtener etileno.

El etanol se convierte catalíticamente en etileno a partir de los 300 °C. Los catalizadores utilizados pueden ser de diversa naturaleza: alúmina activada, sílice-alúmina y similares.

Scientific Design ha desarrollado su propia tecnología para la deshidratación del etanol para obtener etileno y, tras el desarrollo de un nuevo catalizador introducido en una unidad industrial, ha publicado un artículo («Ethylene from Ethanol», N.K. Kochar, R. Merims y A. S. Padia, CEP, junio de 1981). También pueden citarse las patentes US 4 232 179, US 4 396 789, US 4 234 752, US 4 396 789 y US 4 698 452.

Los documentos FR 2 959 750 y FR 2 959 752 a nombre del IFPEN describen procesos para la producción de bases de hidrocarburos del tipo de destilados medios a partir de una materia prima de etanol, que comprenden etapas de deshidratación del etanol seguidas de dos etapas de oligomerización, respectivamente en fase homogénea y heterogénea. Por su parte, la patente US 9 840 676 describe un proceso para la conversión de etanol en diésel y/o queroseno, mediante deshidratación, conversión del etileno obtenido en hexeno y, a continuación, di- o trimerización, con el fin de obtener una mezcla que comprenda compuestos de hidrocarburos C12. Estos documentos no describen una etapa de mejora de los compuestos con 3 o más átomos de carbono (compuestos C3+) del efluente de deshidratación, que se consideran compuestos indeseables.

Un objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un proceso para la producción de bases de hidrocarburos de destilación media (gasóleo y/o queroseno) y, preferiblemente, de bases de queroseno que puedan incorporarse al parque de combustibles, a partir de una materia prima alcohólica, preferiblemente etanol, producida a partir de una fuente renovable derivada de la biomasa, también conocida como bioetanol, con un rendimiento superior al de los procesos de la técnica anterior.

La empresa solicitante ha demostrado, de forma sorprendente, que, al valorizar los compuestos C3+ formados durante la etapa de deshidratación de la materia prima alcohólica, enviándolos a la etapa de oligomerización en fase heterogénea, se incrementa el rendimiento de olefinas ventajosas (del orden del 0,5 % al 10 % del rendimiento de carbono de la conversión) para la producción de destilados medios y, más concretamente, de queroseno. Las ventajas son principalmente económicas, al valorizar compuestos que inicialmente son indeseables al salir de la deshidratación.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de bases de hidrocarburos del tipo de destilados medios y, preferiblemente, de base de hidrocarburo de queroseno a partir de una materia prima alcohólica, que comprende al menos un monoalcohol, preferiblemente etanol, dicho procedimiento comprende:

a) una etapa de deshidratación de la materia prima alcohólica que comprende al menos un monoalcohol, preferiblemente etanol, y la producción de al menos un efluente de deshidratación que comprende:

- al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 85 % en peso, y de manera preferida al menos un 90 % en peso, de etileno, con respecto al peso total del efluente, considerado en seco,

- compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono (compuestos C3+), preferiblemente que tienen entre 3 y 9 átomos de carbono, de manera preferida que tienen entre 3 y 6 átomos de carbono,

llevándose a cabo dicha etapa de deshidratación en presencia de un catalizador ácido amorfo o de un catalizador zeolítico ácido;

b) una etapa de separación del efluente de deshidratación obtenido en la etapa a) y producción de al menos:

- una fracción que comprende esencialmente etileno,

- una fracción que comprende esencialmente compuestos con al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente con entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida con entre 3 y 6 átomos de carbono;

c) una primera etapa de oligomerización de al menos una parte de la fracción que comprende esencialmente etileno resultante de la etapa b) y la producción de al menos un efluente olefínico que comprende al menos un 80 % en peso de olefinas con un número de átomos de carbono superior o igual a 4, con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente olefínico, llevándose a cabo dicha primera etapa de oligomerización en presencia de un catalizador homogéneo;

d) una segunda etapa de oligomerización de al menos:

- una parte del efluente resultante de la etapa c),

- una parte de la fracción compuesta esencialmente por compuestos que contienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida

entre 3 y 6 átomos de carbono, resultante de la etapa b), y la producción de un efluente de tipo destilados medios,

llevándose a cabo dicha segunda etapa de oligomerización en presencia de un catalizador heterogéneo amorfo o zeolítico;

e) una etapa de fraccionamiento del efluente de tipo destilados medios resultante de la etapa d).

Se entiende por «considerado seco» el efluente idealmente separado del agua producida durante la reacción de deshidratación y/o de los posibles disolventes añadidos, además de la materia prima alcohólica, antes de la etapa de deshidratación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Según la presente invención, las expresiones «entre ... y ...» y «entre ... y ...» son equivalentes y significan que los valores límite del intervalo están incluidos en el rango de valores descrito. Si no fuera así y si los valores límite no estuvieran incluidos en el rango descrito, la presente invención lo especificaría.

En el sentido de la presente invención, los diversos rangos de parámetros para una etapa dada, tales como los rangos de presión y los rangos de temperatura, pueden utilizarse por separado o en combinación. Por ejemplo, en el sentido de la presente invención, un rango de valores de presión preferidos puede combinarse con un rango de valores de temperatura más preferido.

A continuación, pueden describirse realizaciones particulares de la invención. Pueden implementarse por separado o combinarse entre sí, sin limitación de combinaciones cuando esto sea técnicamente factible.

Materia prima

De acuerdo con la invención, la materia prima tratada en el proceso según la invención es una materia prima alcohólica (o una materia prima de alcohol), que contiene al menos un monoalcohol. Preferiblemente, dicho monoalcohol es etanol.

Ventajosamente, dicha materia prima alcohólica del proceso según la invención comprende al menos un 35 % en peso de dicho monoalcohol, preferiblemente entre un 35 % en peso y un 99,9 % en peso de dicho monoalcohol. Dicha materia prima alcohólica también puede comprender entre un 0 % y un 65 % de agua. Dicha materia prima alcohólica también puede comprender impurezas de tipo inorgánico (tales como Na, Ca, P, Al, Si, K, SO₄) o de tipo orgánico, como un monoalcohol distinto del monoalcohol objetivo, por ejemplo metanol o n-

butanol en una materia prima etanólica, aldehídos, cetonas y los ácidos correspondientes, por ejemplo ácido furánico, acético o isobutírico. Dicha materia prima alcohólica también puede comprender, en particular, compuestos inorgánicos que contienen nitrógeno y/o azufre, tales como el amoníaco, o compuestos orgánicos, preferiblemente básicos, que contienen nitrógeno y/o azufre, tales como aminas, amidas, iminas y compuestos que contienen azufre (tioles, tiofenos, mercaptanos, tioéteres, sulfuros, disulfuros y similares). El contenido de nitrógeno y el contenido de azufre, de origen orgánico e inorgánico, en dicha materia prima alcohólica son preferiblemente, cada uno, inferiores o iguales al 0,5 % en peso, preferiblemente inferiores o iguales al 0,2 % en peso, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de dicha materia prima alcohólica. Según la invención, por «contenido de nitrógeno» y «contenido de azufre» debe entenderse el contenido de nitrógeno elemental y de azufre elemental, respectivamente, aportado por las impurezas que contienen nitrógeno y azufre presentes en las corrientes consideradas, en particular en dicha materia prima alcohólica del proceso de la invención. Preferiblemente, el contenido de nitrógeno elemental se determina ventajosamente mediante combustión y detección por quimioluminiscencia, y el contenido de azufre elemental se determina mediante combustión y detección por fluorescencia UV.

Ventajosamente, dicha materia prima alcohólica puede proceder de recursos no fósiles. Preferiblemente, la materia prima alcohólica tratada en el proceso según la invención se produce a partir de recursos renovables derivados de la biomasa, preferiblemente mediante la fermentación de azúcares procedentes, por ejemplo, de cultivos de plantas productoras de azúcar, como la caña de azúcar (sacarosa, glucosa, fructosa) o la remolacha, o también de plantas amiláceas (almidón) o de biomasa lignocelulósica o de celulosa hidrolizada (predominantemente glucosa, y xilosa, galactosa), que contienen cantidades variables de agua. Para una descripción más completa de los procesos de fermentación convencionales, puede consultarse la publicación «Les Biocarburants, État des lieux, perspectives et enjeux du développement [Biocombustibles, estado actual, perspectivas y retos de desarrollo]», de Daniel Ballerini, publicada por Technip.

Dicha materia prima alcohólica también puede obtenerse ventajosamente a partir de gas de síntesis.

La materia prima alcohólica tratada en el proceso según la invención también puede obtenerse opcionalmente mediante un proceso de síntesis de alcohol a partir de recursos fósiles, como, por ejemplo, a partir de carbón, gas natural o residuos de origen carbonoso.

Dicha materia prima alcohólica del proceso según la invención también puede obtenerse mediante la hidrogenación de los ácidos o ésteres correspondientes. En este caso, el ácido o los ésteres acéticos se hidrogenan ventajosamente utilizando hidrógeno para dar etanol. El ácido acético puede, por ejemplo, obtenerse mediante la carbonilación del metanol o mediante la fermentación de carbohidratos.

De manera muy preferible, la materia prima alcohólica tratada en el proceso según la invención es una materia prima alcohólica producida a partir de recursos renovables derivados de la biomasa, más concretamente bioetanol.

En una realización, la materia prima alcohólica puede someterse a una etapa de pretratamiento para producir una materia prima alcohólica pretratada.

Dicha etapa de pretratamiento se lleva a cabo ventajosamente sobre al menos un sólido ácido. Dicho sólido ácido puede elegirse entre todos los sólidos conocidos por un experto en la materia. Dicho sólido ácido puede seleccionarse, por tanto, del grupo que consiste en: arcillas ácidas, zeolitas, circonias sulfatadas, resinas ácidas y similares. Por ejemplo, dicho sólido ácido puede elegirse entre sólidos ácidos disponibles comercialmente, tales como arcillas tratadas con ácidos para hacerlas ácidas (como la montmorillonita) y zeolitas que tengan preferiblemente una relación molar de sílice a alúmina en la red cristalina de 2,5 a 100.

Preferiblemente, dicho sólido ácido es una resina ácida, en particular una resina de intercambio iónico, preferiblemente una resina de intercambio catiónico, que posee, en particular, una capacidad de intercambio (o fuerza ácida) de al menos 0,1 mmol de equivalente de H^+ por gramo, determinándose la capacidad de intercambio (o fuerza ácida) mediante determinación cuantitativa, preferiblemente por conductimetría, de los iones H^+ liberados por la resina ácida tras el intercambio con iones Na^+ (véase, en particular, la norma ASTM D4266). Por ejemplo, el sólido ácido es una resina ácida comercial vendida con la referencia TA801 por Axens.

Ventajosamente, dicha etapa de pretratamiento permite atrapar y, por lo tanto, eliminar impurezas catiónicas y, posiblemente, aniónicas, impurezas básicas, complejantes o quelantes, impurezas inorgánicas u orgánicas, en particular sales metálicas (como sales de K, Na, Ca, Fe, Cu, P o Cl) e impurezas que contienen nitrógeno y/o azufre, tales como compuestos básicos que contienen nitrógeno presentes en la materia prima, por ejemplo en forma de amoníaco y/o en forma de entidades orgánicas básicas, por ejemplo en forma de amina, amida, imina o nitrilo.

Ventajosamente, la materia prima alcohólica se somete a un pretratamiento de acuerdo con las enseñanzas de la solicitud FR 3 090 393.

Condiciones de funcionamiento y catalizadores

Etapa de deshidratación a)

El procedimiento según la invención comprende una etapa a) de deshidratación de la materia prima alcohólica que contiene al menos un monoalcohol, preferiblemente etanol, y la producción de al menos un efluente de deshidratación que comprende:

- al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 85 % en peso, y de manera preferida al menos un 90 % en peso, de etileno, con respecto al peso total del efluente, considerado en seco,
- compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono (compuestos C₃+), preferiblemente entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida entre 3 y 6 átomos de carbono, llevándose a cabo dicha etapa de deshidratación en presencia de un catalizador ácido amorfo o de un catalizador zeolítico ácido.

Ejemplos no limitativos de compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono son las olefinas, por ejemplo, el propileno, el buteno lineal, el isobuteno, el metilbuteno y el metilpenteno; los aromáticos, tales como el tolueno y el xileno; y las parafinas, por ejemplo, el propano, el butano, el pentano y el hexano.

Ventajosamente, el efluente de deshidratación comprende al menos un 1 % en peso, preferiblemente al menos un 5 % en peso, y de manera preferida al menos un 8 % en peso, de compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida entre 3 y 6 átomos de carbono, con respecto al peso total del efluente, considerado en seco. De manera muy ventajosa, el efluente de deshidratación presenta un contenido de dichos compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida entre 3 y 6 átomos de carbono, inferior al 20 % en peso, preferiblemente inferior al 15 % en peso, y preferentemente inferior al 10 % en peso, con respecto al peso total del efluente, considerado en seco.

Ventajosamente, los compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida entre 3 y 6 átomos de carbono, comprenden olefinas, preferiblemente al menos un 50 % en peso, de manera preferida al menos un 60 % en peso, y preferentemente al menos un 70 % en peso de olefinas, con respecto al peso total de los compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono.

En una realización, el efluente de deshidratación comprende, además de olefinas, compuestos aromáticos, preferiblemente entre un 1 % y un 10 % en peso de compuestos aromáticos, con respecto al peso total de los compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono.

En el caso de que el catalizador utilizado en la etapa de deshidratación a) sea un catalizador zeolítico, dicho catalizador comprende al menos una zeolita seleccionada entre zeolitas que tienen al menos aberturas de poros que contienen 8, 10 o 12 átomos de oxígeno (8 MR, 10 MR o 12 MR) . Esto se debe a que se sabe que el tamaño de los poros de las zeolitas se define por el número de átomos de oxígeno que forman la sección del anillo de los canales de las zeolitas, denominada «anillo miembro» o MR. Preferiblemente, dicho catalizador de deshidratación zeolítico comprende al menos una zeolita que presenta un tipo estructural seleccionado entre los tipos estructurales MFI, FAU, MOR, FER, SAPO, TON, CHA, EUO, MEL y BEA. Preferiblemente, dicho catalizador de deshidratación zeolítico comprende una zeolita de tipo estructural MFI y, de manera preferida, una zeolita ZSM-5.

Dicha zeolita puede modificarse ventajosamente mediante desaluminizado o desilicado según cualquier método de desaluminizado o desilicado conocido por un experto en la materia.

Dicha zeolita puede modificarse ventajosamente mediante un agente capaz de reducir su acidez total y de mejorar sus propiedades de resistencia hidrotérmica. Preferiblemente, dicha zeolita o dicho catalizador comprende ventajosamente fósforo, preferiblemente añadido en forma de H_3PO_4 , seguido de un tratamiento con vapor tras la neutralización del exceso de ácido con un precursor básico, como, por ejemplo, calcio Ca. Preferiblemente, dicha zeolita comprende un contenido de fósforo de entre el 1 % y el 4,5 % en peso, preferiblemente entre el 1,5 % y el 3,1 % en peso, con respecto al peso total del catalizador.

En el caso de que el catalizador utilizado en la etapa de deshidratación a) sea un catalizador amorfo ácido, dicho catalizador comprende al menos un óxido refractario poroso elegido entre alúmina, alúmina activada mediante deposición de un ácido inorgánico y sílice-alúmina.

Dicho catalizador de deshidratación amorfo o zeolítico utilizado en la etapa a) del proceso según la invención puede comprender ventajosamente también al menos una matriz de tipo óxido, también denominada aglutinante. Por matriz se entiende, según la invención, una matriz amorfa o poco cristalina.

Dicha matriz se elige ventajosamente entre los elementos del grupo formado por arcillas (como, por ejemplo, arcillas naturales, tales como caolín o bentonita), magnesia, alúminas, sílices, sílice-alúminas, aluminatos, óxido de titanio, óxido de boro, circonio, fosfatos de aluminio,

fosfatos de titanio, fosfatos de circonio y carbón vegetal. Preferiblemente, dicha matriz se selecciona entre los elementos del grupo formado por alúminas, sílices y arcillas.

El catalizador de deshidratación utilizado en la etapa a) del proceso según la invención se configura ventajosamente en forma de granos de diversas formas y tamaños. Se utiliza ventajosamente en forma de extruidos cilíndricos o polilobulares, tales como extruidos bilobulares, trilobulares o polilobulares, de forma recta o retorcida, pero opcionalmente puede fabricarse y emplearse en forma de polvo triturado, de pastillas, de anillos, de perlas, de ruedas, de esferas o de estrellas. Preferiblemente, dicho catalizador se presenta en forma de extruidos o de perlas.

La etapa de deshidratación a) del proceso según la invención se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de entre 250 °C y 600 °C, preferiblemente entre 300 °C y 600 °C y, de manera preferida, entre 300 °C y 500 °C, a una presión absoluta de entre 0,1 y 5 MPa, preferiblemente de entre 0,1 y 2,5 MPa y, de manera preferida, de entre 0,1 y 1 MPa, y preferiblemente a una velocidad espacial por hora en peso de entre 0,1 y 50 h⁻¹ y, de manera preferida, de entre 0,5 y 15 h⁻¹.

La velocidad espacial por hora en peso se define como la relación entre el caudal en peso de la materia prima entrante en la etapa a) y el peso del catalizador.

La conversión de la materia prima alcohólica en la etapa a) es ventajosamente superior al 90 %, preferiblemente superior al 95 % y, de manera preferida, superior al 98 %.

Por conversión de la materia prima alcohólica se entiende la relación entre la diferencia entre el caudal en peso de la materia prima alcohólica en la entrada y el caudal en peso de la materia prima alcohólica en la salida de la etapa a) con respecto al caudal en peso de la materia prima alcohólica en la entrada, expresándose dicha relación en forma de porcentaje.

Ventajosamente, antes de la etapa de separación b), el agua presente en el efluente de deshidratación se separa mediante cualquier método conocido por un experto en la materia.

La etapa de deshidratación a) puede llevarse a cabo ventajosamente de acuerdo con las enseñanzas de las solicitudes WO 2014083260 y WO 2014083261.

Un ejemplo de un proceso para la deshidratación de una materia prima alcohólica es el proceso Atol® comercializado por Axens.

Etapa de separación b)

El proceso según la invención comprende una etapa b) de separación del efluente de deshidratación obtenido en la etapa a) y la producción de al menos:

- una fracción que comprende esencialmente etileno,

- una fracción que comprende esencialmente compuestos con al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente con entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida con entre 3 y 6 átomos de carbono.

Se entiende por «esencialmente» que comprende al menos un 95 % en peso, preferiblemente al menos un 97 % en peso, y de manera preferida al menos un 99 % en peso, de los compuestos deseados, con respecto al peso total de la fracción considerada.

Ventajosamente, los compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida entre 3 y 6 átomos de carbono, comprenden olefinas, preferiblemente al menos un 50 % en peso, de manera preferida al menos un 60 % en peso, y preferiblemente al menos un 70 % en peso, de olefinas, con respecto al peso total de los compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono.

En una realización particular de la invención, la fracción que comprende esencialmente compuestos con al menos 3 átomos de carbono se somete a una etapa de separación adicional con el fin de obtener al menos:

- una fracción olefínica que comprende esencialmente olefinas con entre 3 y 6 átomos de carbono,
- una fracción pesada que comprende compuestos aromáticos, preferiblemente con entre 6 y 9 átomos de carbono.

En esta realización concreta, es la fracción olefínica que comprende esencialmente olefinas con entre 3 y 6 átomos de carbono la que se envía a la segunda etapa de oligomerización d). La fracción pesada que comprende compuestos aromáticos, preferiblemente con entre 6 y 9 átomos de carbono, también puede comprender compuestos olefínicos o diolefínicos insaturados, preferiblemente con entre 6 y 9 átomos de carbono. Dicha fracción pesada se somete ventajosamente a una etapa de hidrogenación selectiva de los compuestos olefínicos o diolefínicos insaturados contenidos en dicha fracción y, a continuación, el efluente obtenido se envía a la etapa de fraccionamiento e). La etapa de hidrogenación selectiva de la fracción pesada permite llevar a cabo una purificación de esta fracción con el fin de mejorar su estabilidad frente a la oxidación. Esto se debe a que la presencia de olefinas pesadas hace que la fracción pesada sea sensible a la peroxidación, lo que en última instancia da lugar a la presencia de gomas en el combustible final.

La etapa de separación b) puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido por un experto en la materia, por ejemplo, mediante destilación, en particular destilación continua, destilaciones sucesivas o destilaciones de múltiples fracciones continuas o por lotes, con una

retirada opcional de una corriente lateral para extraer la fracción de ebullición intermedia. También pueden utilizarse columnas con pared interna para llevar a cabo esta separación, reduciendo al mismo tiempo el consumo de energía. También pueden utilizarse tamices moleculares o membranas de separación para complementar o sustituir a los métodos de destilación.

Preferiblemente, el efluente de deshidratación resultante de la etapa a) se somete al menos a una etapa de purificación de dicho efluente antes de la etapa de separación b). Esta etapa de purificación permite eliminar las impurezas perjudiciales para los catalizadores de oligomerización utilizados en la implementación de las etapas c) y d) situadas aguas abajo y, en particular, permite eliminar los compuestos que contienen oxígeno presentes en dicho efluente de deshidratación.

La etapa de purificación opcional puede llevarse a cabo ventajosamente según cualquier método conocido por un experto en la materia, como, por ejemplo, la combinación sucesiva de un tratamiento en una columna de lavado con agua, seguido del paso a través de una columna de absorción que contenga MDEA (metildietilamina) u otra amina, y a través de una columna de lavado que contenga hidróxido de sodio o cualquier otro medio conocido por un experto en la materia. Se pueden emplear secadores de manera ventajosa para lograr un contenido de agua compatible con los catalizadores de oligomerización utilizados aguas abajo en las etapas de oligomerización d) y e). El contenido de agua de la fracción enviada a la primera etapa de oligomerización c) es, ventajosamente, de entre 0 y 500 ppm y, preferiblemente, inferior a 100 ppm, y muy preferiblemente inferior a 1 ppm.

Primera etapa de oligomerización c)

El procedimiento según la invención comprende una primera etapa c) de oligomerización de al menos una parte de la fracción que comprende esencialmente etileno, procedente de la etapa b), y la producción de al menos un efluente olefínico que comprende al menos un 80 % en peso, preferiblemente un 90 % en peso, de olefinas con un número de átomos de carbono superior o igual a 4 (compuestos C₄+), con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente olefínico, llevándose a cabo dicha primera etapa de oligomerización en presencia de un catalizador homogéneo.

Ventajosamente, al menos una parte, es decir, al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, de la fracción que comprende esencialmente etileno resultante de la etapa b) y, de manera preferida, la totalidad de dicha fracción se somete a dicha primera etapa de oligomerización.

Ventajosamente, dicho efluente olefínico resultante de dicha primera etapa de oligomerización c) comprende menos del 20 % en peso, preferiblemente menos del 10 % en peso, de etileno, en particular no convertido durante la primera etapa de oligomerización c), expresándose los porcentajes como porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente olefínico producido.

En una realización particular, dicho efluente olefínico es rico en hidrocarburos olefínicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8 y comprende también hidrocarburos olefínicos con al menos 10 átomos de carbono (compuestos C10+). Más concretamente, dicho efluente olefínico producido durante la primera etapa de oligomerización c) comprende ventajosamente al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, de compuestos olefínicos que tienen predominantemente un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8, y menos del 20 % en peso, y preferiblemente menos del 10 % en peso, de compuestos olefínicos que tienen predominantemente un número de átomos de carbono superior o igual a 10, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente olefínico producido.

De acuerdo con la etapa c) del procedimiento según la invención, el catalizador utilizado en la primera etapa de oligomerización c) es un catalizador homogéneo, es decir, que el catalizador es soluble en la fase líquida compuesta por etileno disuelto y sus productos de oligomerización. Ventajosamente, el catalizador homogéneo utilizado en la etapa de oligomerización c) del proceso según la invención comprende:

- al menos un precursor de níquel en el estado de oxidación (+II),
- y al menos un agente activador elegido del grupo formado por compuestos de hidrocarbiloaluminio clorados y bromados, tomados solos o en mezcla.

Opcionalmente, el catalizador homogéneo utilizado en la etapa de oligomerización c) del proceso según la invención comprende además al menos un ácido orgánico de Brönsted, o al menos un anhídrido de ácido carboxílico, o al menos un ligando de fosfina de fórmula $PR_1R_2R_3$, en la que los grupos R1, R2 y R3, idénticos o diferentes entre sí, están unidos o no entre sí.

Los compuestos de níquel en el estado de oxidación (+II) son preferiblemente compuestos que son solubles, en una cantidad superior a un gramo por litro, en un medio hidrocarbonado y, más particularmente, en los reactivos y el medio de reacción, y de manera preferida carboxilatos de níquel de fórmula general $(RCOO)_2Ni$ donde R es un radical hidrocarbilo, por ejemplo un radical alquilo, cicloalquilo, alqueno, arilo, aralquilo o alquarilo, que contiene hasta 20 átomos de

carbono, preferiblemente un resto hidrocarbilo de 5 a 20 átomos de carbono. El radical R puede estar sustituido por uno o más átomos de halógeno, por uno o más grupos hidroxilo, cetona, nitro o ciano, o por otros grupos que no obstaculicen la reacción. Los dos radicales R también pueden constituir un resto de alqueno de 6 a 18 átomos de carbono. Los compuestos de níquel divalentes se eligen ventajosamente entre las siguientes sales de níquel divalentes: octoato, 2-etilhexanoato, decanoato, estearato, oleato, salicilato e hidroxidecanoato, tomados solos o en mezcla, y preferiblemente el compuesto de níquel divalente es el 2-etilhexanoato de níquel.

El agente activador se elige del grupo formado por los compuestos de hidrocarbiloaluminio clorados y bromados correspondientes a la fórmula $AlRX_2$, en la que R es un radical hidrocarbilo y X es un halógeno elegido entre el cloro y el bromo, tomados solos o en mezcla. Los haluros de hidrocarbiloaluminio se eligen ventajosamente entre el dicloroetilaluminio, el dicloroisobutilaluminio y el dibromoetilaluminio. Estos dihalogenuros de hidrocarbiloaluminio pueden enriquecerse ventajosamente con trihalogenuros de aluminio (AlX_3), tales como el tricloruro de aluminio.

Los compuestos de ácidos orgánicos de Brönsted corresponden preferiblemente a la fórmula HY, donde Y es un anión orgánico, por ejemplo un anión carboxílico, sulfónico o fenólico. Dichos compuestos tienen preferiblemente un pKa a 20 °C igual o inferior a 3 y se eligen preferiblemente del grupo formado por ácidos halocarboxílicos de fórmula $RCOOH$, en la que R es un radical alquilo halogenado y, preferiblemente, un radical alquilo halogenado que incluye al menos un átomo de halógeno en la posición alfa con respecto al grupo $-COOH$, con un total de 2 a 10 átomos de carbono. Se utiliza preferiblemente un ácido haloacético de fórmula $CX_pH_{3-p}-COOH$, en la que X es flúor, cloro, bromo o yodo, siendo p un número entero de 1 a 3. A modo de ejemplo, cabe mencionar el ácido trifluoroacético, el ácido difluoroacético, el ácido fluoroacético, ácido tricloroacético, ácido dicloroacético o ácido cloroacético. Estos ejemplos no son limitativos y también pueden utilizarse ácidos arilsulfónicos, ácidos alquilsulfónicos, ácidos fluoroalquilsulfónicos, ácido pícrico o ácido nitroacético.

El catalizador utilizado en la primera etapa de oligomerización c) también puede contener al menos un anhídrido de ácido carboxílico de fórmula $(RCO)_2O$, en la que R es un radical hidrocarbilo que puede contener ventajosamente uno o más átomos de halógeno. Los anhídridos de ácido carboxílico se eligen ventajosamente entre el octoico, 2-etilhexanoico, decanoico, esteárico, oleico, trifluoroacético, monofluoroacético, tricloroacético, monocloroacético,

pentafluoropropiónico o heptafluorobutírico, tomados solos o en mezcla. Preferiblemente, el anhídrido de ácido carboxílico es el anhídrido de ácido trifluoroacético.

Por último, el catalizador utilizado en la primera etapa de oligomerización c) también puede contener un ligando de fosfina de fórmula $PR_1R_2R_3$, en la que los grupos R_1 , R_2 y R_3 , idénticos o diferentes entre sí, están unidos o no entre sí. Los grupos hidrocarbilo R_1 , R_2 y R_3 del ligando de fosfina $PR_1R_2R_3$ comprenden ventajosamente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 15 átomos de carbono, y de manera preferida entre 3 y 10 átomos de carbono. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo R_1 , R_2 y R_3 del ligando de fosfina $PR_1R_2R_3$ se eligen del grupo formado por los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo y adamantilo.

Se puede llevar a cabo un preacondicionamiento del catalizador antes de que este entre en contacto con el etileno. El preacondicionamiento de la composición catalítica consiste en realizar la mezcla de los tres componentes en un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo un alcano o un hidrocarburo aromático, o también un hidrocarburo halogenado, o también preferiblemente las olefinas producidas en la reacción de oligomerización, con agitación y en atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o bajo argón, a una temperatura controlada de entre 0 °C y 80 °C, preferiblemente entre 10 °C y 60 °C, durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 5 horas, preferiblemente de 5 minutos a 1 hora. La solución así obtenida se transfiere posteriormente, en atmósfera inerte, al reactor de oligomerización.

Este preacondicionamiento del catalizador permite aumentar la actividad de este en la oligomerización del etileno.

El catalizador presente en dicha unidad que lleva a cabo la etapa de oligomerización c) se suministra en forma líquida. Dependiendo de la composición química de dicho catalizador, las proporciones en peso de cada uno de los componentes del catalizador deben controlarse durante la síntesis de este. La relación molar entre el haluro de hidrocarbiloaluminio y el compuesto de níquel, expresada por la relación Al/Ni , es ventajosamente de 2/1 a 50/1 y preferiblemente de 2/1 a 20/1.

La relación molar del ácido de Brønsted con respecto al compuesto de níquel es, ventajosamente, de 0,25/1 a 10/1 y, preferiblemente, de 0,25/1 a 5/1. Si el catalizador comprende anhídrido de ácido carboxílico, la relación molar entre el anhídrido de ácido carboxílico y el compuesto de níquel es, ventajosamente, de entre 0,001/1 y 1/1, y muy ventajosamente de entre 0,01/1 y 0,5/1. Si el catalizador comprende un ligando de tipo fosfina,

la relación molar entre el ligando de tipo fosfina y el compuesto de níquel es, ventajosamente, de entre 2 y 25, preferiblemente de entre 5 y 20, y más preferiblemente de entre 5 y 15.

En una realización, dicho catalizador homogéneo es el catalizador descrito en el documento WO2017017087.

La primera etapa de oligomerización c), llevada a cabo mediante catálisis homogénea, se realiza ventajosamente de forma continua: la solución catalítica se inyecta en la unidad que lleva a cabo la etapa de oligomerización y el etileno se inyecta continuamente en ella. La unidad que lleva a cabo dicha etapa de oligomerización del etileno mediante catálisis homogénea comprende uno o más reactores de tipo perfectamente agitado, en serie, con recirculación de al menos una parte del efluente del reactor hacia el reactor, habiendo sido enfriado, preferiblemente, dicho recirculado.

La primera etapa de oligomerización c) puede llevarse a cabo, preferiblemente, en un reactor que posea una o más etapas de reacción en serie, introduciéndose de forma continua la materia prima predominantemente etilénica y/o la composición catalítica previamente acondicionada, ya sea en la primera etapa, o en la primera y en cualquier otra de las etapas.

Las condiciones de funcionamiento en el reactor o reactores que llevan a cabo la etapa c) de oligomerización por catálisis homogénea son tales que la temperatura se sitúa entre -20 °C y +80 °C y la presión es suficiente para permitir la existencia de una fase líquida en el reactor o reactores. Preferiblemente, la presión absoluta total en el reactor o reactores se sitúa entre 0,5 y 8 MPa.

A la salida de la primera etapa de oligomerización c), el sistema catalítico homogéneo se encuentra en forma de mezcla con el efluente olefínico producido durante la etapa c) y el etileno sin reaccionar.

Ventajosamente, dicho efluente olefínico producido durante la primera etapa de oligomerización c) se somete preferiblemente al menos a una etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo de dicho efluente antes de ser enviado a la segunda etapa de oligomerización d).

Por etapa de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo se entiende una etapa en la que dicho sistema catalítico se desactiva y se separa del medio de reacción homogéneo y, en particular, del efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización c). La etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo puede emplear diversos métodos adecuados para este tratamiento y conocidos por un experto en la materia. Cabe mencionar, a modo de ejemplo no limitativo, los tres métodos siguientes:

- 1) bien mediante el uso de una masa de captura,
- 2) bien mediante el tratamiento con una base y/o un ácido del efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización c), neutralizado o no con una base,
- 3) bien mediante la separación de dicho efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización c), neutralizado o no con una base, en un primer efluente que comprende al menos una parte de los compuestos olefínicos C10+ y también el sistema catalítico homogéneo, y en un segundo efluente olefínico desprovisto del sistema catalítico, seguida dicha separación del tratamiento del efluente que comprende al menos una parte de los compuestos C10+ y el sistema catalítico homogéneo mediante lavado ácido y/o básico o mediante el uso de una masa de captura.

Para más detalles sobre esta etapa de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo, puede consultarse la descripción de la patente FR 2 959 752.

Ventajosamente, el efluente olefínico que ha sido sometido opcionalmente a una etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo se envía a una etapa de separación opcional c''), esta etapa permite la separación de dicho efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización c) o resultante de la etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo en al menos un efluente olefínico que comprende compuestos con un número de átomos de carbono superior o igual a 4 (C4+) y en al menos un efluente olefínico ligero C2.

Dicha etapa de separación c'') puede llevarse a cabo ventajosamente mediante cualquier método conocido por un experto en la materia, como, por ejemplo, la combinación de uno o más tambores de separación a alta presión y/o a baja presión y a alta temperatura y/o a baja temperatura, y/o de etapas de destilación que comprenden una o más columnas de destilación. Por efluente olefínico C2 ligero se entiende un efluente que comprende ventajosamente un contenido de al menos el 50 % en peso y, preferiblemente, de al menos el 65 % en peso de compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono inferior a 4.

Ventajosamente, una parte, preferiblemente la totalidad, de dicho efluente olefínico C2 ligero se recicla en la primera etapa de oligomerización c).

Por efluente olefínico que comprende compuestos con un número de átomos de carbono superior o igual a 4 (o efluente olefínico C4+) se entiende un efluente que comprende ventajosamente un contenido de al menos el 80 % en peso, preferiblemente de al menos el 90 % en peso, de compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono comprendido entre

4 y 8 (C4-C8). El efluente olefínico C4+ también puede comprender compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono superior o igual a 10 (compuestos C10+).

Según una primera variante, en el caso de que el efluente olefínico resultante de dicha etapa c) o c') se someta a dicha etapa de separación opcional c''), todo el efluente olefínico C4+ resultante de dicha etapa de separación opcional c''), que comprende los compuestos olefínicos C4-C8 y, opcionalmente, los compuestos olefínicos C10+, se envía ventajosamente a la segunda etapa de oligomerización d).

Según una segunda variante, también en el caso en que el efluente olefínico resultante de la etapa c) o c') se someta a dicha etapa de separación opcional c''), el efluente olefínico C4+ se separa ventajosamente en una segunda etapa de separación opcional c'') en al menos un efluente olefínico que comprende compuestos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8 (C4-C8) y al menos un efluente olefínico que comprende compuestos con un número de átomos de carbono superior o igual a 10 (compuestos C10+). En este caso, dicho efluente olefínico C4-C8 se envía ventajosamente a la segunda etapa de oligomerización d) y dicho efluente olefínico C10+ se hidrogena opcionalmente de forma ventajosa y se envía a la etapa de fraccionamiento e). Esta realización permite limitar la formación de productos pesados (excluyendo el corte de queroseno) y, por lo tanto, aumentar el rendimiento del corte de queroseno. También permite utilizar reactores de tamaño reducido durante la segunda etapa de oligomerización d).

Dicho efluente olefínico C4-C8 se define como un efluente que comprende compuestos olefínicos distribuidos según la siguiente distribución: al menos un 50 % en peso y, preferiblemente, al menos un 70 % en peso de compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8, y menos del 50 % en peso y, preferiblemente, menos del 30 % en peso de otros compuestos olefínicos, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas presentes en el efluente olefínico C4-C8.

Del mismo modo, dicho efluente olefínico C10+ se define como un efluente que comprende compuestos olefínicos distribuidos según la siguiente distribución: al menos un 50 % en peso y, preferiblemente, al menos un 70 % en peso de compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono superior o igual a 10 y que, además, comprenda ventajosamente menos del 50 % en peso y, preferiblemente, menos del 30 % en peso de compuestos con un número de átomos de carbono inferior a 10, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas presentes en el efluente olefínico C10+.

Así, la materia prima a la entrada de la segunda etapa de oligomerización d) comprende ventajosamente, al menos en parte:

- la totalidad del efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización c) en el caso de que no se lleve a cabo ninguna etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo y/o c'') de separación opcional entre la primera y la segunda etapas de oligomerización, o
- la totalidad del efluente olefínico C4+ (es decir, una parte del efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización c), y separado del efluente olefínico ligero (C2-C4), en el caso de que se lleven a cabo al menos una etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo y una etapa c'') de separación opcional entre la primera y la segunda etapa de oligomerización, o también
- la totalidad de dicho efluente olefínico C4-C8, en el caso de que se lleven a cabo al menos una etapa c') de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo y dos etapas de separación opcionales sucesivas c'') y c''') entre la primera y la segunda etapas de oligomerización.

Un ejemplo de la primera etapa de oligomerización c) es el proceso DimEne-B® comercializado por Axens.

Otro ejemplo de la primera etapa de oligomerización c) es el proceso Dimersol-E® comercializado por Axens.

Segunda etapa de oligomerización d)

El proceso según la invención comprende una segunda etapa d) de oligomerización de al menos:

- una parte del efluente olefínico resultante de la etapa c),
- una parte de la fracción que comprende esencialmente compuestos con al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente con entre 3 y 9 átomos de carbono, y de manera preferida con entre 3 y 6 átomos de carbono, resultante de la etapa b).

La segunda etapa de oligomerización d) permite obtener un efluente de tipo destilados medios. Dicha segunda etapa de oligomerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo amorfo o zeolítico.

Según una realización preferida, el catalizador utilizado en la segunda etapa de oligomerización d) es un catalizador heterogéneo amorfo que comprende, y preferiblemente consiste en, un material inorgánico amorfo elegido entre sílices-alúminas y alúminas silíceas.

Según otra realización preferida de la invención, la segunda etapa de oligomerización d) se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo zeolítico, es decir, un catalizador heterogéneo que comprende al menos una zeolita, preferiblemente con al menos aberturas de poros que contengan 10 o 12 átomos de oxígeno (10MR o 12MR) y, ventajosamente, seleccionada entre zeolitas de tipo aluminosilicato que tengan una relación molar global Si/Al superior a 10.

En una realización, dicho catalizador utilizado en la segunda etapa de oligomerización d) comprende al menos una zeolita seleccionada entre zeolitas de tipo estructural MFI, MTW, MOR, TON, MEL, MFS o MTT, tomadas solas o en mezcla.

En una realización preferida, dicho catalizador utilizado en la segunda etapa de oligomerización d) comprende al menos una zeolita seleccionada entre ZSM-5, ZSM-12, NU-86, mordenita, ZSM-22, NU-10, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-11, ZSM-57, IZM-2, ITQ-6 e IM-5, tomadas solas o en mezcla; preferiblemente de las zeolitas ZSM-5, las zeolitas NU-10 y ZBM-30, tomadas solas o en mezcla; muy preferiblemente, la zeolita es ZBM-30 y, más preferiblemente aún, la zeolita es ZBM-30 sintetizada en presencia del agente estructurante trietilentetramina.

La zeolita empleada en el catalizador utilizado en la etapa d) del proceso según la invención puede someterse ventajosamente a varios postratamientos conocidos por un experto en la materia, tales como, por ejemplo, ser modificada mediante desaluminización o desilicación según cualquier método de desaluminización, pasivación de la superficie externa o desilicación conocido por un experto en la materia, con el objetivo de mejorar su actividad y/o su estabilidad.

Según una realización muy particular en la que se utiliza una sílice-alúmina como catalizador de la segunda etapa de oligomerización d), dicha sílice-alúmina permite llevar a cabo dicha oligomerización, en particular, de al menos una parte del efluente resultante de la etapa c) y de al menos una parte de la fracción que comprende esencialmente compuestos con al menos 3 átomos de carbono resultantes de la etapa b), con un mejor control de la reactividad de las olefinas, lo que permite, en particular, operar a un bajo nivel de conversión por pasada y, de manera muy ventajosa, optimizar la selectividad hacia las olefinas deseadas, en comparación con una oligomerización en presencia de otros catalizadores, por ejemplo, zeolitas. Además, la formación de coque se produce en menor cantidad y con menor rapidez en presencia de sílice-alúmina que en presencia de zeolitas. Por lo tanto, la sílice-alúmina requiere regeneraciones con una frecuencia menor que las de las zeolitas.

Dicho catalizador utilizado en la etapa d) del proceso según la invención comprende también, de manera ventajosa, al menos una matriz de tipo óxido, también denominada aglutinante. Por matriz se entiende, según la invención, una matriz amorfa o poco cristalina.

Dicha matriz se elige ventajosamente entre los elementos del grupo formado por arcillas (como, por ejemplo, arcillas naturales, tales como caolín o bentonita), magnesia, alúminas, sílices, sílice-alúminas, aluminatos, óxido de titanio, óxido de boro, circonio, fosfatos de aluminio, fosfatos de titanio, fosfatos de circonio y carbón vegetal. Preferiblemente, dicha matriz se elige entre los elementos del grupo formado por alúminas, arcillas y sílices; más preferiblemente, dicha matriz se elige entre alúminas y, aún más preferiblemente, dicha matriz es γ -alúmina.

El catalizador utilizado en la etapa d) del proceso según la invención se configura ventajosamente en forma de granos (o partículas) de diversas formas y tamaños. Se utilizan ventajosamente en forma de extruidos cilíndricos o polilobulares, tales como extruidos bilobulares, trilobulares o polilobulares, de forma recta o retorcida, pero opcionalmente pueden fabricarse y emplearse en forma de polvos triturados, rombos, anillos, perlas, ruedas o esferas. Preferiblemente, dichos catalizadores se presentan en forma de extrudados con un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm.

La segunda etapa de oligomerización d) se lleva a cabo, preferiblemente, en al menos un reactor de lecho fijo.

En una realización, en la segunda etapa de oligomerización d), también se oligomeriza al menos una parte de la fracción de tipo gasolina resultante de la etapa de fraccionamiento e).

La segunda etapa de oligomerización d) del proceso según la invención funciona ventajosamente a una temperatura comprendida entre 50 °C y 400 °C, preferiblemente entre 100 °C y 350 °C y, de manera preferida, entre 100 °C y 300 °C, a una presión absoluta de entre 2 y 15 MPa, preferiblemente de entre 2 y 8 MPa y, de manera preferida, de entre 3 y 8 MPa, y a una velocidad espacial por hora en peso de entre 0,1 y 10 h⁻¹ y, preferiblemente, de entre 0,4 y 5 h⁻¹.

La velocidad espacial por hora en peso se define aquí como la relación entre el caudal en peso de la materia prima «fresca» entrante en la etapa d) y el peso del catalizador, sin incluir posibles reciclados.

El efluente de tipo destilados medios producido por la segunda etapa de oligomerización d) es un efluente olefínico que comprende al menos un 80 % en peso y, preferiblemente, al menos un 90 % en peso de olefinas que comprenden un número de átomos de carbono superior a 4 y menos del 20 %, preferiblemente menos del 10 %, de olefinas C₄, en particular no convertidas

durante la segunda etapa de oligomerización d) (C4 significa que comprende 4 átomos de carbono), expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas contenidas en el efluente de tipo destilados medios producido.

El efluente de tipo destilados medios comprende ventajosamente como máximo un 50 % en peso y, preferiblemente, como máximo un 40 % en peso de compuestos olefínicos C4-C8 y al menos un 50 % en peso y, preferiblemente, al menos un 60 % en peso de compuestos olefínicos C10+ (es decir, que comprenden 10 o más átomos de carbono), expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas presentes en dicho efluente.

El procedimiento según la invención es un procedimiento flexible en el sentido de que las condiciones de funcionamiento y la elección del catalizador en la segunda etapa de oligomerización d) permiten orientar la reacción hacia uno u otro de los productos objetivo, a saber, en un caso, hacia la producción predominante de una base de hidrocarburo de tipo gasóleo y, en el otro, de una base de hidrocarburo de tipo queroseno.

En el caso en que se busque más particularmente la producción predominante de una base de hidrocarburo de tipo gasóleo, la segunda etapa de oligomerización d) se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador que comprende al menos una zeolita elegida entre zeolitas de tipo aluminosilicato que tengan una relación Si/ Al superior a 10 y una estructura de poros de 10 o 12 MR, y a una temperatura comprendida entre 200 °C y 300 °C, a una presión comprendida entre 3 y 7 MPa y a una velocidad espacial en peso por hora comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹.

En el caso en que se busque más particularmente la producción predominante de una base de hidrocarburos de tipo queroseno, la segunda etapa de oligomerización d) se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador amorfo, que comprende preferiblemente y, de manera preferida, consiste en sílice-alúmina, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C, a una presión comprendida entre 2 y 6 MPa y a una velocidad espacial ponderada por hora comprendida entre 0,1 y 5 h⁻¹.

Un ejemplo de la segunda etapa de oligomerización d) es el proceso Polynaphta[®] comercializado por Axens.

Etapas de fraccionamiento e)

El proceso según la presente invención comprende una etapa e) de fraccionamiento del efluente de tipo destilados medios resultante de la etapa d).

La etapa de fraccionamiento e) se lleva a cabo ventajosamente en al menos una columna de destilación para separar dicho efluente de tipo destilados medios en al menos dos fracciones:

- un corte de gasolina,
- un corte de destilados medios (gasóleo y/o queroseno).

También puede separarse un efluente ligero que comprenda compuestos C2-C4 con el fin de ser valorizado, puro o en forma de mezcla.

Asimismo, puede separarse ventajosamente una fracción pesada con un punto de ebullición inicial comprendido entre 350 °C y 370 °C.

Por «fracción de gasolina» se entiende la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos cuyo punto de ebullición se sitúa entre la temperatura ambiente y 220 °C.

Por «fracción de destilados medios» se entiende la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos cuyo punto de ebullición se sitúa entre 140 °C y 360 °C.

Al menos una parte del corte de gasolina resultante de la etapa de fraccionamiento e) puede reciclarse ventajosamente en la segunda etapa de oligomerización d) del proceso según la invención.

En una realización, las olefinas C4 no convertidas durante la segunda etapa de oligomerización d) se separan del efluente resultante de la etapa d) y, a continuación, se reciclan en la entrada de la segunda etapa de oligomerización d).

Dado que uno de los objetivos de la presente invención es maximizar el rendimiento de la base de destilados medios y, preferiblemente, de la base de queroseno, dicho efluente ligero (que comprende compuestos C2-C4) y el fracción de gasolina (correspondiente a los compuestos C4-C8), que no son deseados, se oligomerizan de nuevo ventajosamente, respectivamente, en la etapa c) y en la etapa d) del proceso según la invención, lo que permite aumentar su peso molecular y, por lo tanto, elevar su punto de ebullición y mejorar su compatibilidad con el uso deseado.

Al menos una parte, preferiblemente la totalidad, del corte de destilados medios (gasóleo y/o queroseno) resultante de la etapa de fraccionamiento e) se somete ventajosamente a una etapa opcional f) de hidrogenación de las olefinas, con el fin de que puedan incorporarse a la reserva de combustible. Preferiblemente, al menos una parte y preferiblemente la totalidad de los destilados medios cortados (gasóleo y/o queroseno) resultantes de la etapa de fraccionamiento e) se pone en contacto con un gas rico en hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, elegido ventajosamente entre el paladio y el níquel, tomado solo o en mezcla, y un soporte elegido ventajosamente entre la alúmina, la sílice o la sílice-alúmina.

El catalizador empleado en la etapa opcional de hidrogenación f) comprende un contenido de paladio, preferiblemente de entre el 0,1 % y el 10 % en peso, y/o un contenido de níquel, preferiblemente de entre el 1 % y el 60 % en peso, con respecto al peso total del catalizador.

La etapa opcional de hidrogenación f) se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 100 °C y 250 °C a la entrada del reactor, a una presión comprendida entre 2 y 5 MPa y a una velocidad espacial en peso por hora comprendida entre 0,05 y 8 h⁻¹.

El rendimiento de la hidrogenación se confirma mediante una medición del índice de bromo, que es ventajosamente de como máximo 5 g Br/100 g, en el caso de que se desee saturar todos los compuestos insaturados presentes en el fracción a hidrogenar.

El efluente resultante de la etapa opcional de hidrogenación f) contiene predominantemente hidrocarburos que pueden mejorarse e incorporarse al conjunto de queroseno y/o gasóleo y, preferiblemente, al conjunto de queroseno.

Una etapa de separación final opcional g) puede llevarse a cabo ventajosamente después de la etapa de hidrogenación opcional f) con el fin de permitir el fraccionamiento del efluente de la etapa f) en un corte de queroseno y/o un corte de gasóleo y/o un corte con un punto de ebullición superior a 360 °C.

Por «fracción de gasóleo» se entiende la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos cuyo punto de ebullición se sitúa entre 220 °C y 360 °C.

Por «fracción de queroseno» se entiende la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos cuyo punto de ebullición se sitúa entre 140 °C y 300 °C.

Según una realización, al menos una parte de dicho efluente resultante de la etapa opcional de hidrogenación f) puede reciclarse ventajosamente en la primera etapa de oligomerización c), a fin de constituir un diluyente de la materia prima de dicha etapa c) y estabilizar así el catalizador.

Cuando el combustible deseado es el queroseno, la etapa de hidrogenación de las olefinas es esencial.

EJEMPLOS

Ejemplo: Proceso para la producción de destilados medios a partir de una materia prima de etanol:

Etapa a): deshidratación de la materia prima

La materia prima es una materia prima de bioetanol que presenta las siguientes características:

Etanol de caña de azúcar, que contiene un 92 % en peso de etanol, 500 ppm en peso de impurezas orgánicas (alcoholes pesados, metanol, ésteres, ácidos), siendo el resto agua.

Esta materia prima se deshidrata en presencia de un catalizador zeolítico PZSM-5 a una temperatura de 400 °C, a una presión de 0,6 MPa y a una velocidad espacial en peso por hora de 7 h⁻¹.

La composición del efluente de la deshidratación se indica en la siguiente tabla:

Tabla 1

	Balance de materiales (% en peso)	
	Materia prima	Efluente casos 1 y 2
Etanol	100	0,3
Etileno		54,5
Fracción C3+		5,5
Compuestos que contienen oxígeno, excepto etanol		0,61
Agua		39,1

La composición de los compuestos C3+ es del 74,3 % en peso de olefinas (20,1 % de propileno, 45,4 % de buteno, 8,8 % de olefinas C5-C6), un 19,9 % en peso de parafinas (13,5 % de parafinas C3-C4, 6,4 % de parafinas C5-C6) y un 5,9 % de aromáticos.

Etapas de separación b)

El efluente se introduce en una columna de destilación criogénica tras el secado, la compresión y la eliminación de CO, CO₂ y acetaldehído mediante trampas de masas y tamices moleculares (desoxo de masas con tamices de Cu/Zn, 3A y 13X) a 2,28 MPa. Esta columna utiliza un relleno estructurado con una altura equivalente a 40 platos teóricos. En la parte superior de la columna, a -22 °C, se produce un corte rico en etileno; en él están presentes trazas de propileno. El corte de fondo se separa en una segunda columna de destilación (20 platos teóricos), a 0,7 MPa y 30 °C en la parte superior, produciendo una fracción de cabeza rica en compuestos C3-C5 (y sin etileno) y un corte de fondo rico en aromáticos. El fracción de cabeza de esta segunda columna se envía a la etapa de oligomerización d); la fracción de fondo se utiliza, en nuestro caso, como combustible en los hornos del proceso. La composición de la fracción de cabeza es:

Tabla 2

Compuesto(s)	Porcentaje en peso del compuesto con respecto al peso total del efluente de cabeza de la segunda columna de separación
Propileno	21,5
Buteno	49,0
Olefinas C5-C6	9,3
Compuestos saturados	20,2

Primera etapa de oligomerización c)

El fracción rica en etileno resultante de la etapa de separación b) se envía a la primera etapa de oligomerización c), que opera en presencia de un catalizador homogéneo compuesto por un compuesto de níquel divalente, con un cocatalizador de dicloroetilaluminio (EADC), a una temperatura de 50 °C y a una presión de 1 MPa. La relación molar Al/Ni se fija en 15.

La composición en compuestos C4+ del efluente olefínico resultante de la etapa c) se indica en la siguiente tabla:

Tabla 3

	Balance de materiales (% en peso con respecto al peso total del efluente de deshidratación de la etapa a))	
	Materia prima de c)	Efluentes casos 1 y 2
Etileno	54,5	
Gas combustible		0,55
Olefinas C4		22,1
Olefinas C6		18,9
Olefinas C8		7,8
Olefinas C10+		5,1

Las selectividades de los diferentes fracciones son las siguientes:

- 41 % en peso de olefinas C4
- 35 % en peso de olefinas C6
- 14,5 % en peso de olefinas C8
- 9,5 % en peso de olefinas C10+.

El efluente a la salida de la etapa c) se separa en dos fracciones:

- una fracción que contiene las olefinas C4, C6 y C8, que se envía a la etapa d)
- una fracción que contiene las olefinas C10+, que se envía a la etapa f).

Segunda etapa de oligomerización d)

En el caso 1 (comparativo según el estado de la técnica), el fracción que contiene las olefinas C4, C6 y C8 resultante de la primera etapa de oligomerización c) se envía a la etapa d).

En el caso 2 (según la invención), el fraccionado que contiene las olefinas C4, C6 y C8 resultante de la primera etapa de oligomerización c) se envía a la etapa d) junto con la fracción rica en compuestos C3-C5 resultante de la etapa de separación b).

La segunda etapa de oligomerización d) opera en presencia de un catalizador heterogéneo de aluminosilicato a una temperatura de 110 °C, a una presión absoluta de 6,0 MPa y a una velocidad espacial horaria de 0,2 h⁻¹.

El efluente de la segunda oligomerización se separa en una primera columna en dos fracciones:

- un corte C4 reciclado en la entrada de la etapa d) o retirado del proceso en forma de purga
- un corte C6+ enviado a una segunda columna.

El corte C6+ resultante de esta primera columna se separa en una segunda columna en dos fracciones:

- un corte C6-C8 reciclado en la entrada de la etapa d) o retirado del proceso en forma de purga
- un oligómero enviado a la etapa e).

La relación de reciclaje del corte C6-C8 procedente de la etapa de fraccionamiento e), con respecto a la materia prima que entra en la etapa d), es de 3,5.

La relación de reciclaje de los compuestos C4 no convertidos en la etapa d) y separados en la etapa e), con respecto a la materia prima que entra en la etapa d), es de 1,5.

La composición del efluente resultante de la segunda etapa de oligomerización se describe en la siguiente tabla:

Tabla 4

	Balance de materiales (% en peso con respecto al peso total del efluente de deshidratación de la etapa a))			
	Materia prima de d)		Efluente	
	Caso 1	Caso 2	Caso 1	Caso 2
Olefinas C4	22,1	22,1		

Olefinas C6	18,9	18,9		
Olefinas C8	7,8	7,8		
Corte C3-C6		4,0		
Purga C4-C8			1,0	1,1
Oligómero			47,9	51,8

Etapa de hidrogenación y fraccionamiento e):

El oligómero obtenido en la etapa d) se hidrogena junto con el corte que contiene las olefinas C10+ resultantes de la primera etapa de oligomerización c) tras la separación. Esta etapa se lleva a cabo con un catalizador de Ni sobre alúmina, a una temperatura de 180 °C, a una presión de 1,5 MPa y a una velocidad espacial horaria de 0,5 h⁻¹.

El efluente hidrogenado se envía a una columna de fraccionamiento donde se recuperan un corte de queroseno y un corte de gasóleo.

El rendimiento de combustible del efluente resultante de la etapa de deshidrogenación y fraccionamiento e) se describe en la siguiente tabla:

Tabla 5

	Balance de materiales (% en peso con respecto al peso total del efluente de deshidratación de la etapa a))			
	Materia prima de la etapa e)		Efluente	
	Caso 1	Caso 2	Caso 1	Caso 2
Olefinas C10+	5,1	5,1		
Oligómero	47,9	51,8		
Queroseno			50,5	54,3
Gasóleo			2,4	2,6

El rendimiento global del proceso se describe en la siguiente tabla:

Tabla 6

	Porcentaje en peso con respecto al peso total de la materia prima que entra en la etapa a)	
	Caso 1 (comparativo)	Caso 2 (según la invención)
Gasolina	7,6	3,1
Queroseno	50,5	54,3
Gasóleo	2,4	2,6
Agua	39,1	39,1
Etanol	0,3	0,3

Se observa, por tanto, que el proceso según la invención, que comprende el envío de los compuestos C3+ resultantes de la etapa de deshidratación a) a la segunda etapa de oligomerización d), permite obtener un mejor rendimiento de queroseno ($+3,8 \% = 54,3 \% - 50,5 \%$, con respecto al peso de la materia prima de entrada del proceso), y, en menor medida, un mejor rendimiento de gasóleo ($+0,2 \% = 2,6 \% - 2,4 \%$), con respecto al peso de la materia prima de entrada del proceso).