

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLE DE AVIACIÓN A PARTIR DE UNA MATERIA PRIMA QUE CONTIENE OLEFINAS, QUE COMPRENDE UNA ETAPA DE OLIGOMERIZACIÓN Y UNA ETAPA DE OLIGOMERIZACIÓN HETEROGÉNEA

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de combustible de aviación que comprende la conversión de olefinas ligeras en olefinas más pesadas mediante tecnologías de oligomerización.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

La demanda de combustibles de aviación sostenibles (SAF) es muy elevada para cumplir los compromisos de descarbonización de la aviación. Para alcanzar el objetivo fijado por la Organización de Aviación Civil Internacional (OACI) de crecimiento neutro en el impacto de carbono de la aviación a partir de 2020, es necesario sustituir el queroseno de origen fósil por combustibles líquidos fabricados a partir de carbono de origen biológico. Se estima que la necesidad de producción de SAF para 2050 será de aproximadamente 500 millones de toneladas de SAF al año en todo el mundo.

Para alcanzar este objetivo, es necesario recurrir a diversos tipos de materias primas y, por lo tanto, desarrollar diversas soluciones tecnológicas de transformación.

Una de las vías de transformación conocidas es, por ejemplo, a través del metanol; actualmente existen varias tecnologías para generar olefinas ligeras a partir del metanol (vía MTO, de metanol a olefinas).

En términos más generales, existen numerosas vías para la producción de olefinas ligeras. La oligomerización controlada de estas olefinas ligeras permite producir cadenas de carbono más largas que pueden participar posteriormente en la composición de nafta, gasolina, queroseno o gasóleo.

El documento FR2620724 describe un proceso para producir oligómeros de olefinas que permite la producción de gasolina de alta calidad, combustible para aviones y combustible diésel para automóviles a partir de olefinas ligeras de C2 a C8 mediante una etapa de oligomerización heterogénea. Las olefinas de partida pueden proceder de cualquier fuente adecuada. También pueden producirse mediante la descomposición catalítica del metanol.

Sin embargo, los procesos de la técnica anterior para la fabricación de combustibles de aviación se enfrentan a la dificultad de oligomerizar el etileno con olefinas más pesadas, y a menudo proponen reciclar el etileno a la etapa anterior a costa de pérdidas de carbono y gastos operativos adicionales.

El solicitante ha demostrado que, sorprendentemente, separar la fracción de etileno de la materia prima y enviarla específicamente a una etapa de oligomerización, preferiblemente en fase homogénea, permite convertirla en una corriente de olefinas superiores con 4 o más átomos de carbono (C4+), que se envía a continuación a una etapa de oligomerización heterogénea junto con la fracción

- 5 que comprende compuestos con 3 o más átomos de carbono (C3+), y permite obtener una selectividad muy elevada hacia el corte de queroseno que cumple con las especificaciones vigentes y, en particular, con las especificaciones de la norma ASTM D7566 o la norma europea 15940, respectivamente, al tiempo que se mantiene una conversión global satisfactoria, o incluso elevada, de la materia prima olefínica de partida.
- 10 Esta incorporación de una unidad de oligomerización, para la oligomerización, preferiblemente en fase homogénea, del etileno, a un proceso de producción de combustible de aviación que comprende únicamente una sección de oligomerización heterogénea permite así valorizar el etileno incluido en las materias primas olefínicas, en particular las procedentes de unidades de descomposición de metanol (MTO), mediante su oligomerización independientemente de otras olefinas, de modo que se convierta
- 15 en olefinas más reactivas para la etapa de oligomerización heterogénea.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para producir combustible de aviación a partir de una materia prima que comprende olefinas, y que comprende:

- 20 - un contenido superior o igual al 50 % en peso, preferiblemente superior o igual al 65 % en peso, preferiblemente superior o igual al 80 % en peso de olefinas;
- menos del 80 % en peso, preferiblemente menos del 65 % en peso, preferiblemente menos del 50 % en peso de etileno con respecto al peso total de las olefinas contenidas en la materia prima;
- dicho proceso comprende las siguientes etapas:
- 25 a) una etapa de fraccionamiento de dicha materia prima y obtención de al menos:
- una primera fracción que comprende al menos el 85 %, preferiblemente al menos el 90 %, preferiblemente al menos el 95 % del etileno presente en la materia prima que entra en la etapa a);
- una segunda fracción con un contenido de compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 %
- 30 en peso;
- b) una primera etapa de oligomerización de al menos una parte de la primera fracción de la etapa a) y obtención de al menos un primer efluente que comprenda al menos un 60 % en peso de olefinas con un número de átomos de carbono superior o igual a 4, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho primer efluente, llevándose a cabo dicha primera etapa de oligomerización en presencia de un
- 35 catalizador de oligomerización;
- c) una segunda etapa de oligomerización de al menos:
- una parte del primer efluente de la etapa b),
- una parte de la segunda fracción de la etapa a), y la obtención de un segundo efluente que comprende al menos un 85 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, preferiblemente al menos un 95
- 40 % en peso, de olefinas con 7 o más átomos de carbono, en relación con el peso total de las olefinas

- 5 contenidas en dicho segundo efluente, llevándose a cabo dicha segunda etapa de oligomerización en presencia de un catalizador heterogéneo amorfo o zeolítico;
- d) una etapa de hidrogenación del segundo efluente de la etapa c) y obtención de un tercer efluente que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso de parafinas;
- 10 e) una etapa de fraccionamiento del tercer efluente de la etapa d) y obtención de al menos un corte de combustible de aviación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- Según la presente invención, las expresiones «entre ... y ...» y «entre ... y ...» son equivalentes y significan
- 15 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 proporcionaría tal detalle.

- A los efectos 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 solos o en combinación.
- 20 Por ejemplo, a los efectos de la presente invención, un rango de valores de presión preferido puede combinarse con un rango de valores de temperatura más preferido.

- En la presente descripción, el término «Cx» denota compuestos de hidrocarburos que contienen x átomos de carbono. El término «Cx+» denota compuestos de hidrocarburos que contienen al menos x átomos de carbono. El término «Cx-» denota compuestos de hidrocarburos que contienen como máximo
- 25 x átomos de carbono. El término «Cx a Cy» denota compuestos de hidrocarburos que tienen entre x y y átomos de carbono.

- A lo largo del presente texto, los grupos de elementos químicos se indican según la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, publicado por CRC Press, editor jefe D.R. Lide, 81.^a edición, 2000-2001). Por ejemplo, el grupo VIIIB según la clasificación CAS corresponde a los metales
- 30 de las columnas 8, 9 y 10 según la nueva clasificación de la IUPAC, y el grupo IB según la clasificación CAS corresponde a los metales de la columna 11 según la nueva clasificación de la IUPAC.

- A continuación, se describen posibles realizaciones concretas de la invención. Estas pueden implementarse por separado o combinadas entre sí, sin limitación de combinaciones cuando sea técnicamente viable.

- 35 En la presente solicitud de patente, el término «comprender» es sinónimo de (significa lo mismo que) «incluir» y «contener», y es inclusivo o abierto y no excluye otros elementos no mencionados. Se entiende que el término «comprender» incluye el término exclusivo y cerrado «consistir en».

Materia prima

- 40 De acuerdo con la invención, la materia prima comprende olefinas y comprende:

- 5 - un contenido superior o igual al 50 % en peso, preferiblemente superior o igual al 65 % en peso, preferiblemente superior o igual al 80 % en peso de olefinas;
- menos del 80 % en peso, preferiblemente menos del 65 % en peso, preferiblemente menos del 50 % en peso de etileno en relación con el peso total de las olefinas contenidas en la materia prima.

La materia prima olefínica según la invención comprende etileno, preferiblemente al menos un
10 5 % en peso de etileno con respecto al peso total de la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima comprende entre un 2 % y un 30 % en peso, preferiblemente entre un 5 % y un 25 %, y preferiblemente entre un 7 % y un 15 % de etileno con respecto al peso total de las olefinas contenidas en la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima comprende más del 40 % en peso, preferiblemente más del
15 45 % y preferiblemente más del 50 % en peso de propileno, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima comprende al menos un 50 % en peso, preferiblemente al menos un 65 % en peso y preferiblemente al menos un 80 % en peso de olefinas con entre 2 y 6 átomos de carbono en relación con el peso total de la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima comprende al menos un 80 % en peso de compuestos que
20 tienen entre 3 y 6 átomos de carbono, en relación con el peso total de la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima comprende al menos un 95 % en peso, preferiblemente al menos un 97 % en peso y preferiblemente al menos un 98 % en peso de olefinas que tienen entre 2 y 6 átomos de carbono, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima comprende al menos un 80 % en peso de olefinas con entre
25 3 y 6 átomos de carbono en relación con el peso total de las olefinas contenidas en la materia prima.

Ventajosamente, la materia prima procede de una unidad de descomposición catalítica de alcohol, preferiblemente de una unidad de descomposición catalítica de metanol o etanol.

En una realización, la materia prima comprende además dimetiléter (DME).

En una realización, la materia prima puede proceder de unidades de craqueo y/o deshidratación
30 de alcoholes más pesados, tales como, por ejemplo, el propanol o el butanol, o de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC) o de una unidad de craqueo con vapor.

La materia prima no procede de una unidad de deshidratación de etanol (vía ETE [Ethanol To Ethylene]).

En una realización, la materia prima puede comprender además compuestos con más de 6
35 átomos de carbono, preferiblemente compuestos con entre 7 y 8 átomos de carbono.

Condiciones de funcionamiento y catalizadores

Etapas de fraccionamiento a)

5 El proceso según la invención comprende una etapa a) de fraccionamiento de dicha materia prima y obtención de al menos:

- una primera fracción que comprende al menos el 85 %, preferiblemente al menos el 90 %, y más preferiblemente al menos el 95 % del etileno presente en la materia prima que entra en la etapa a);
- una segunda fracción con un contenido de compuestos que tienen al menos 3 átomos de carbono de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, y más preferiblemente al menos el 98 % en peso;

15 La etapa de fraccionamiento a) puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante destilaciones continuas sucesivas o destilaciones continuas o discontinuas de múltiples fracciones, utilizando una corriente lateral para extraer la fracción de ebullición intermedia. También pueden utilizarse columnas con pared interna para llevar a cabo esta separación, al tiempo que se reduce el consumo de energía. El uso, de forma adicional o como sustituto, de soluciones que emplean tamices moleculares o membranas de separación también es una opción para separar los fracciones de interés.

20 En una realización, se obtiene adicionalmente una fracción pesada en la etapa a), la cual comprende un contenido de al menos un 90 % en peso, preferiblemente de al menos un 95 % en peso, y más preferiblemente de al menos un 98 % en peso de benceno y compuestos más pesados que el benceno.

25 En una realización, la totalidad o parte de la fracción pesada se envía a la etapa de hidrogenación d). Opcionalmente, se lleva a cabo un fraccionamiento de la fracción pesada con el objetivo de recuperar una fracción que comprenda compuestos más pesados que el benceno, la cual se enviará, al menos en parte, a la etapa de hidrogenación d).

30 En una realización, se obtiene adicionalmente una fracción en la etapa a), la cual comprende al menos un 90 %, preferiblemente al menos un 95 %, y más preferiblemente al menos un 98 % del dimetiléter (DME) contenido en la materia prima que entra en la etapa a).

Esta etapa de fraccionamiento a) está diseñada ventajosamente para poder aislar todos los compuestos susceptibles de tener un impacto negativo en las reacciones y en los catalizadores de oligomerización, y en particular tiene como objetivo eliminar el DME cuando la materia prima procede de una unidad de MTO.

35 En una realización, dicha fracción que contiene el DME se reciclará a una unidad de descomposición catalítica de alcohol situada antes de la etapa a).

Primera etapa de oligomerización b)

El proceso según la invención comprende una primera etapa de oligomerización de al menos una parte de la primera fracción procedente de la etapa a) y la obtención de al menos un primer efluente que comprende al menos un 60 % en peso de olefinas con un número de átomos de carbono superior o

5 igual a 4, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho primer efluente, llevándose a cabo dicha primera etapa de oligomerización en presencia de un catalizador de oligomerización.

Ventajosamente, el primer efluente de la primera etapa de oligomerización b) comprende menos del 20 % en peso, preferiblemente menos del 10 % en peso, preferiblemente menos del 5 % en peso de etileno, en particular no convertido durante la primera etapa de oligomerización b), en relación con el
10 peso total de las olefinas contenidas en dicho primer efluente.

Ventajosamente, al menos una parte, es decir, al menos el 50 % en peso, preferiblemente al menos el 70 % en peso, preferiblemente el 90 % en peso, de la primera fracción de la etapa a), y preferiblemente la totalidad de dicha fracción, se somete a dicha primera etapa de oligomerización.

Ventajosamente, la primera etapa de oligomerización b) da lugar a la producción de un primer
15 efluente que comprende al menos un 80 % en peso, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente olefínico, de olefinas con un número de átomos de carbono superior o igual a 4. En particular, dicho efluente es rico en hidrocarburos olefínicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8 y comprende también hidrocarburos olefínicos con 9 o más átomos de carbono (C9+). Más concretamente, dicho primer efluente producido durante la primera etapa de
20 oligomerización b) comprende ventajosamente al menos un 80 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, de compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 8, y menos del 20 % en peso, preferiblemente menos del 10 % en peso, compuestos olefínicos con un número de átomos de carbono superior o igual a 9, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho primer efluente.

25 El catalizador de oligomerización utilizado en la etapa b) puede ser cualquier catalizador de oligomerización conocido por un «experto en la materia»; puede presentarse en forma homogénea, es decir, el catalizador es soluble en la fase líquida compuesta por etileno disuelto y sus productos de oligomerización, o en forma heterogénea insoluble.

En una realización particular, el catalizador utilizado en la primera etapa de oligomerización b)
30 es un catalizador heterogéneo. El catalizador heterogéneo comprende ventajosamente al menos un elemento del grupo VIII y al menos un soporte de óxido refractario poroso, elegido preferiblemente entre alúmina, sílice, sílice-alúminas, circonias, óxido de titanio, magnesita y arcillas, tomados solos o en mezcla. El elemento del grupo VIII se elige preferiblemente entre níquel, cobalto, hierro, platino y paladio, y preferiblemente dicho elemento del grupo VIII es níquel. El catalizador heterogéneo también puede
35 comprender uno o más elementos adicionales seleccionados de entre los elementos de los grupos VI, IA y IIA. Por ejemplo, el elemento del grupo VI se selecciona de entre el cromo, el molibdeno y el tungsteno. El elemento del grupo IA se selecciona de entre el litio, el sodio o el potasio, y el elemento del grupo IIA incluye el magnesio, el calcio y el estroncio. Preferiblemente, en esta realización concreta, el soporte es una alúmina o una sílice-alúmina. El soporte puede ser, en particular, una sílice-alúmina amorfa que
40 comprende entre un 70 % y un 99,5 % en peso de SiO₂, siendo el resto hasta el 100 % alúmina.

5 Cuando la primera etapa de oligomerización se lleva a cabo con un catalizador heterogéneo, se realiza ventajosamente a una temperatura de entre 30 °C y 400 °C, preferiblemente entre 50 °C y 300 °C, a una presión absoluta de entre 0,5 y 10 MPa, preferiblemente entre 1 y 10 MPa y preferiblemente entre 1 y 8 MPa, y a una velocidad espacial por hora en peso (WHSV), definida como la relación entre el caudal másico total de la materia prima entrante y la masa total de catalizador, de entre 0,1 y 10 h⁻¹ y
10 preferiblemente de entre 0,4 y 5 h⁻¹.

En una realización preferida, el catalizador utilizado en la primera etapa de oligomerización b) es un catalizador de oligomerización homogéneo.

Ventajosamente, el catalizador homogéneo utilizado en la etapa de oligomerización b) del proceso según la invención comprende:

- 15 - 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 b) del procedimiento según la invención comprende también al menos un ácido orgánico de Brönsted, o al menos un anhídrido de ácido carboxílico, o al menos un ligando de fosfina de fórmula PR₁R₂R₃, en la
20 que los grupos R₁, R₂ y R₃ son idénticos o diferentes entre sí, y están opcionalmente unidos 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 son preferiblemente carboxilatos de níquel de
25 fórmula general (RCOO)₂Ni, donde R es un radical hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo, aralquilo o alquarilo que contengan 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 alquileo de 6 a 18 átomos de
30 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 compuestos de hidrocarbiloaluminio clorados y bromados que corresponden a la fórmula AlR_xX₂, en la que R es un radical hidrocarbilo y X es un halógeno
35 elegido entre cloro y bromo, tomados solos o en mezcla. Los haluros de hidrocarbiloaluminio se eligen ventajosamente entre dicloroetilaluminio, dicloroisobutilaluminio y dibromoetilaluminio. Estos dihaluros de hidrocarbiloaluminio pueden enriquecerse ventajosamente con trihaluros de aluminio (AlX₃), tales como el tricloruro de aluminio.

5 Los compuestos orgánicos de ácido 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 contiene al menos un átomo de halógeno en la
10 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. Cabe mencionar, a modo de ejemplo, el ácido trifluoroacético, el ácido difluoroacético, el ácido fluoroacético, el ácido tricloroacético, el ácido dicloroacético o el ácido cloroacético. Estos ejemplos no son limitativos y también pueden utilizarse ácidos arilsulfónicos, ácidos
15 alquilsulfónicos, ácidos fluoroalquilsulfónicos, ácido pícrico o ácido nitroacético.

El catalizador utilizado en la primera etapa de oligomerización b) 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 ácidos carboxílicos se eligen ventajosamente entre los anhídridos octoico, 2-etilhexanoico, decanoico, esteárico, oleico,
20 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 b) también puede contener un ligando de fosfina de fórmula $PR_1R_2R_3$, en la que los grupos R1, R2 y R3 son idénticos o
25 diferentes entre sí, y están opcionalmente unidos entre sí. Los grupos hidrocarbilo R1, R2 y R3 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 más preferiblemente entre 3 y 10 átomos de carbono. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo R1, R2 y R3 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
30 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 mezclar los tres componentes en un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo un alcano o un hidrocarburo aromático, o bien un hidrocarburo halogenado, o bien, preferiblemente, las olefinas producidas en la reacción de
35 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 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
40 oligomerización del etileno.

5 El catalizador presente en dicha unidad que lleva a cabo la etapa de oligomerización b) se encuentra en forma líquida. En función 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 de 2/1 a 50/1 y, preferiblemente, de 2/1 a 20/1.

10 La relación molar entre el ácido de Brönsted y el compuesto de níquel está comprendida entre 0,25/1 y 10/1 y, preferiblemente, entre 0,25/1 y 5/1. Si el catalizador comprende anhídrido de ácido carboxílico, la relación molar entre el anhídrido de ácido carboxílico y el compuesto de níquel está comprendida, ventajosamente, entre 0,001/1 y 1/1, y muy ventajosamente 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
15 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 b), llevada a cabo mediante catálisis homogénea, se realiza
20 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, habiéndose enfriado ventajosamente dicho recirculado.

25 La primera etapa de oligomerización b) puede llevarse a cabo ventajosamente 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 preconicionada previamente, 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 de
30 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 b), el sistema catalítico homogéneo se encuentra en forma de mezcla con el efluente producido durante la etapa b) y el etileno sin reaccionar.

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

Se entiende por etapa de tratamiento/separación del sistema catalítico homogéneo una etapa en la que dicho sistema catalítico se desactiva y se separa del medio de reacción homogéneo y, en
40 particular, del efluente olefínico resultante de la primera etapa de oligomerización b).

5 En una realización, el primer efluente de la primera etapa de oligomerización b) se somete a una etapa de fraccionamiento con el fin de obtener al menos una fracción que comprenda un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, de compuestos que tengan entre 4 y 8 átomos de carbono, la cual se envía a la segunda etapa de oligomerización c), y una fracción que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, de compuestos con 9 o más átomos de carbono (C9+), que se envía a la etapa de hidrogenación d). 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 c).

15 En una realización, el primer efluente de la primera etapa de oligomerización b) se somete a una etapa de fraccionamiento con el fin de obtener una fracción que comprenda un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, y preferiblemente al menos el 98 % en peso de compuestos con 2 o menos átomos de carbono, la cual se purga ventajosamente.

20 Un ejemplo de una primera etapa de oligomerización b) es el proceso DimEne-B® comercializado por Axens.

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

Segunda etapa de oligomerización c)

25 El proceso según la invención comprende una segunda etapa c) de oligomerización de al menos:
- una parte del primer efluente de la etapa b),
- una parte de la segunda fracción de la etapa a), y la obtención de un segundo efluente que comprende al menos un 85 % en peso, preferiblemente al menos un 90 % en peso, preferiblemente al menos un 95 % en peso, de olefinas con 7 o más átomos de carbono, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho segundo efluente, llevándose a cabo dicha segunda etapa de oligomerización en presencia de un catalizador heterogéneo amorfo o zeolítico.

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

35 Según una realización muy particular en la que se utiliza una sílice-alúmina como catalizador de la segunda etapa de oligomerización c), dicha sílice-alúmina permite llevar a cabo dicha oligomerización, en particular, de al menos una parte del primer efluente de la etapa b) y una parte de la segunda fracción de la etapa a), con un mejor control de la reactividad de las olefinas, lo que permite, en particular, operar con un bajo grado de conversión por pasada y, de manera muy ventajosa, optimizar la selectividad hacia las olefinas deseadas que tienen 7 o más átomos de carbono, en particular entre 10 y 12 átomos de carbono, en comparación con una oligomerización en presencia de otros catalizadores, por ejemplo,

40

5 zeolitas. Además, la formación de coque parece ser menos considerable y rápida en presencia de sílice-alúmina que en presencia de zeolitas. Por lo tanto, la sílice-alúmina necesita ser regenerada con menos frecuencia que las zeolitas.

Según una realización, el catalizador utilizado en la segunda etapa de oligomerización c) es un catalizador zeolítico que comprende, y preferiblemente consiste en, una zeolita, preferiblemente con al
10 menos aberturas de poros que contengan 10 o 12 átomos de oxígeno (10MR o 12MR), y preferiblemente seleccionada entre zeolitas de aluminosilicato con una relación Si/Al global superior a 10.

Según una realización, el catalizador zeolítico comprende una zeolita seleccionada entre zeolitas de tipo estructural MFI, MTW, MOR, TON, MEL, MFS o MTT, tomadas solas o en mezcla.

Según otra realización, el catalizador zeolítico utilizado en la segunda etapa de oligomerización
15 c) comprende 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, NU-10 y ZBM-30, tomadas solas o en mezcla, muy preferiblemente la zeolita es ZBM-30, y aún más preferiblemente la zeolita es ZBM-30 sintetizada en presencia del agente estructurante trietilentetramina.

20 La zeolita empleada en el catalizador utilizado en la etapa c) del proceso según la invención puede someterse ventajosamente a varios tratamientos posteriores conocidos por un experto en la materia, tales como, por ejemplo, modificarse mediante desaluminizado o desilicado según cualquier método de desaluminizado, pasivación de la superficie externa o desilicado conocido por un experto en la materia, con el objetivo de mejorar su actividad y/o su estabilidad.

25 Dicho catalizador utilizado en la etapa c) del proceso según la invención comprende 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-
30 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.

Los catalizadores utilizados en la etapa c) del proceso según la invención se conforman
35 ventajosamente en forma de granos de diversas formas y tamaños. Se utilizan ventajosamente en forma de extruidos cilíndricos o extruidos polilobulares, tales como extruidos bilobulares, trilobulares o polilobulares, de forma recta o retorcida, pero opcionalmente pueden fabricarse y emplearse en forma de polvos triturados, tabletas, anillos, perlas, ruedas o esferas. Preferiblemente, dichos catalizadores se presentan en forma de extruidos con un tamaño comprendido entre 1 y 10 mm.

5 La segunda etapa de oligomerización c) se lleva a cabo ventajosamente en al menos un reactor de lecho fijo.

La segunda etapa de oligomerización c) del proceso según la invención se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de entre 20 °C y 500 °C, preferiblemente entre 100 °C y 350 °C y preferiblemente entre 100 °C y 300 °C, a una presión de entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente de entre 2
10 y 8 MPa y preferiblemente de entre 3 y 7 MPa, y con una HSV preferiblemente de entre 0,1 y 0,5 h⁻¹ y preferiblemente de entre 0,2 y 0,3 h⁻¹.

La HSV (o velocidad espacial por hora) se define, según la invención, como la relación entre el caudal volumétrico de materia prima olefínica fresca, en particular a 15 °C y 1 atmósfera, y el volumen de catalizador de oligomerización, en particular en funcionamiento (también denominado «en uso»).

15 Ventajosamente, el segundo efluente producido durante la segunda etapa de oligomerización c) es un efluente que comprende menos del 20 % en peso y, preferiblemente, menos del 10 % en peso de olefinas C4, en particular no convertidas durante la segunda etapa de oligomerización c), expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho segundo efluente.

Ventajosamente, el segundo efluente producido durante la segunda etapa de oligomerización c)
20 comprende menos del 20 % en peso y, preferiblemente, menos del 10 % en peso de compuestos olefínicos C4-C8, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de las olefinas contenidas en dicho segundo efluente.

Un ejemplo de una segunda etapa de oligomerización c) es el proceso Polynaphtha® comercializado por Axens.

25 El segundo efluente de la etapa de oligomerización heterogénea c) se envía a continuación a la etapa de hidrogenación d). Ventajosamente, este segundo efluente puede fraccionarse en al menos una fracción que comprenda un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso de compuestos con entre 3 y 4 átomos de carbono, la cual se purga ventajosamente, y una fracción que comprende un contenido de al menos el 90 % en
30 peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso de compuestos con 5 o más átomos de carbono (C5+), que se envía a la etapa de hidrogenación d).

En una realización, el segundo efluente de la etapa c) se somete a una etapa de fraccionamiento con el fin de obtener al menos:

- una fracción que comprende un contenido de al menos un 90 % en peso, preferiblemente de al menos
35 un 95 % en peso, preferiblemente de al menos un 98 % en peso, de compuestos que tienen entre 3 y 8 átomos de carbono,
- una fracción que comprenda un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, de olefinas con 9 o más átomos de carbono (C9+).

5 Ventajosamente, la fracción que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso, de olefinas con 9 o más átomos de carbono (C9+) se envía a la etapa de hidrogenación d).

Ventajosamente, al menos una parte de la fracción que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 98 % en peso de compuestos que tienen entre 3 y 8 átomos de carbono se recicla a la entrada de la segunda etapa de oligomerización c).

Ventajosamente, una primera porción de la fracción que comprende un contenido de al menos un 90 % en peso, preferiblemente al menos un 95 % en peso, preferiblemente al menos un 98 % en peso de compuestos con entre 3 y 8 átomos de carbono se recicla a la entrada de la segunda etapa de oligomerización c) (denominada c1) en esta realización), enviándose la segunda porción a otra etapa de oligomerización heterogénea c2) y obteniéndose un efluente de la otra etapa de oligomerización heterogénea.

La otra etapa de oligomerización heterogénea c2) se lleva a cabo, ventajosamente con el mismo catalizador que la etapa c1), a una temperatura comprendida entre 50 °C y 500 °C, preferiblemente entre 100 °C y 350 °C y preferiblemente entre 130 °C y 300 °C, a una presión comprendida entre 2,0 y 12 MPa, preferiblemente entre 2 y 10 MPa y preferiblemente entre 4 y 7 MPa, y con una velocidad de flujo de gas (HSV) preferiblemente comprendida entre 0,1 y 1,0 h⁻¹ y preferiblemente entre 0,3 y 0,6 h⁻¹.

En una realización, una primera parte del efluente procedente de la otra etapa de oligomerización heterogénea c2) se recicla a la entrada de esta última, enviándose la segunda parte a la etapa de hidrogenación d).

Etapa de hidrogenación d)

El proceso según la invención comprende una etapa d) de hidrogenación del segundo efluente de la etapa c) y obtención de un tercer efluente que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso, preferiblemente al menos el 95 % en peso, y más preferiblemente al menos el 98 % en peso de parafinas.

En una realización, la etapa de hidrogenación d) también se alimenta con un corte C9+ procedente de un fraccionamiento situado aguas abajo de la primera etapa de oligomerización b).

Ventajosamente, la etapa de hidrogenación d) se lleva a cabo mediante contacto con un gas rico en hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente elegido entre el paladio y el níquel, tomado solo o en mezcla, y un soporte preferiblemente elegido entre alúmina, sílice o sílice-alúmina.

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

5 La etapa de hidrogenación 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 de Br/100 g, en el caso de que se desee saturar todos los compuestos insaturados presentes en el fracción a hidrogenar.

10 Etapa de fraccionamiento e)

El procedimiento según la presente invención comprende una etapa e) de fraccionar el tercer efluente de la etapa d) y obtener al menos un fracción de combustible de aviación.

15 La etapa de fraccionamiento e) se lleva a cabo ventajosamente en al menos una columna de destilación, de modo que dicho efluente se separe en al menos tres fracciones:

- una fracción de nafta,
- una fracción de combustible de aviación,
- una fracción de gasóleo.

En una realización, se obtiene también un fracción de gas que se purga ventajosamente.

20 Se entiende por fracción de «nafta» la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición comprendido entre la temperatura ambiente y 220 °C.

Se entiende por fracción de «combustible de aviación» la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos con un punto de ebullición comprendido entre 130 °C y 300 °C. Esta fracción también puede denominarse fracción de «queroseno».

25 Se entiende por fracción de «gasóleo» la fracción que comprende compuestos de hidrocarburos con un punto de ebullición comprendido entre 220 °C y 360 °C.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1

30 La materia prima 10 se envía a una etapa de fraccionamiento a) para producir una primera fracción 11 que comprende al menos el 85 % del etileno incluido en la materia prima 10, una segunda fracción 12 con un contenido de compuestos con al menos 3 átomos de carbono de al menos el 90 % en peso, una fracción pesada 13 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de benceno y compuestos más pesados que el benceno, y una fracción 18 que comprende al menos un 90 % en peso del DME

35 presente en la materia prima 10. La fracción 11 se envía a la primera etapa de oligomerización b) para producir un efluente que comprende al menos un 60 % en peso de olefinas con un número de átomos de carbono superior o igual a 4, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente, el cual se fracciona a continuación para obtener una fracción 14 que comprende un contenido de al menos un 90 % en peso de compuestos con entre 4 y 8 átomos de carbono, una fracción 15 que

40 comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de compuestos con 2 o menos átomos de carbono,

5 y una fracción 16 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de compuestos con 9 o más átomos de carbono. Las fracciones 14 y 12 se mezclan para dar lugar a una corriente 20 que se envía a una segunda etapa de oligomerización heterogénea c) con el fin de producir un efluente 21 que comprende al menos un 85 % en peso de olefinas con 7 o más átomos de carbono en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente. El efluente 21 y la fracción 16 se mezclan para
10 dar lugar a una corriente 22 que se envía a una etapa de hidrogenación de olefinas d) con el fin de producir un efluente 24 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de parafinas y una purga 23 que comprende el hidrógeno sin reaccionar y los gases más ligeros. El efluente 24 se envía a una etapa de fraccionamiento e) con el fin de producir una purga de gas 25, un corte de nafta 26, un corte de combustible de aviación 27 y un corte de gasóleo 28.

15 Figura 2

La materia prima 10 se envía a una etapa de fraccionamiento a) para producir una primera fracción 11 que comprende al menos el 85 % del etileno incluido en la materia prima 10, una segunda fracción 12 con un contenido de compuestos con al menos 3 átomos de carbono de al menos el 90 % en peso, una fracción pesada 13 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de benceno y compuestos
20 más pesados que el benceno, y una fracción 18 que comprende al menos un 90 % en peso del DME presente en la materia prima 10. La fracción 11 se envía a la primera etapa de oligomerización b) para producir un efluente que comprende al menos un 60 % en peso de olefinas con un número de átomos de carbono superior o igual a 4, en relación con el peso total de las olefinas contenidas en dicho efluente, el cual se fracciona a continuación para obtener una fracción 14 que comprende un contenido de al
25 menos un 90 % en peso de compuestos con entre 4 y 8 átomos de carbono, una fracción 15 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de compuestos con 2 o menos átomos de carbono, y una fracción 16 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de compuestos con 9 o más átomos de carbono. Las fracciones 14 y 12 se mezclan para dar lugar a una corriente 20 que se envía a una primera etapa c1) de oligomerización heterogénea con el fin de producir un efluente que comprenda
30 al menos un 90 % en peso de olefinas con 7 o más átomos de carbono respecto al peso total de olefinas contenidas en dicho efluente, el cual se fraccionará a continuación para obtener una fracción 30 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de compuestos con entre 3 y 8 átomos de carbono y una fracción 31 que comprende un contenido de al menos el 90 % en peso de olefinas con 9 o más átomos de carbono. Una primera porción de la fracción 30 se recicla a la entrada de la etapa c1) y la
35 segunda porción 32 se envía a otra etapa c2) de oligomerización heterogénea con el fin de producir un efluente, cuya primera porción se recicla a la entrada de la etapa c2) y la otra porción 33 se mezcla con la fracción 31 para dar una corriente 21 que comprende al menos un 85 % en peso de olefinas con 7 o más átomos de carbono en relación con el peso total de olefinas contenidas en esta corriente, la cual se mezcla a continuación con la fracción 16 para dar una corriente 22 que se envía junto con la fracción 13
40 a una etapa de hidrogenación de olefinas d) para producir un efluente 24 que comprende un contenido

- 5 de al menos el 90 % en peso de parafinas y una purga 23 que comprende hidrógeno sin reaccionar y los gases más ligeros. El efluente 24 se envía a una etapa de fraccionamiento e) con el fin de producir una purga de gas 25, un corte de nafta 26, un corte de combustible de aviación 27 y un corte de gasóleo 28.

EJEMPLOS

- 10 Ejemplo 1: Proceso para la producción de combustible de aviación según una realización de la invención:
Debido a la superposición de los puntos de ebullición de los compuestos presentes en los fracciones de queroseno y gasóleo, y en aras de la simplificación, en el ejemplo se ha elegido un punto de separación entre el queroseno y el gasóleo a 290 °C.
- En el ejemplo, se entiende entonces por «fracción 130-290» el conjunto de compuestos de
- 15 hidrocarburos con un punto de ebullición comprendido entre 130 °C y 290 °C, siendo esta fracción una fracción de queroseno. Se entiende por «fracción 290-360» el conjunto de compuestos de hidrocarburos con un punto de ebullición comprendido entre 290 °C y 360 °C, siendo esta fracción una fracción de gasóleo.
- Los números de las corrientes son los que se muestran en las figuras 1 y 2.
- 20 La materia prima 10 considerada es un corte olefínico obtenido a partir de la descomposición de metanol con la siguiente composición (valores en porcentajes en peso):

Tabla 1

% en peso	Corriente 10
Metano	0,53
Etano	0,34
Etileno	10,20
Parafinas C3-C5	3,69
Olefinas C3	57,36
Olefinas C4	20,29
Olefinas C5	5,38
Parafinas C6-C8	0,00
Olefinas C6	2,07
Olefinas C7 y C8	0,00
Corte 130-290	0,00
Corte 290-360	0,00
DME	0,16

5 Etapa de fraccionamiento a)

Consiste en una serie de columnas de destilación:

Una primera columna operada a 2,0 MPa permite recuperar la mayor parte de los compuestos que contienen 3 o menos átomos de carbono en la parte superior, y la mayor parte de los compuestos que contienen 4 o más átomos de carbono y el dimetiléter en la parte inferior.

- 10 Una segunda columna, operada a 3,0 MPa, fracciona el producto de fondo de la primera columna y permite recuperar la mayor parte de los compuestos que contienen 2 o menos átomos de carbono en la parte superior, y la mayor parte de los compuestos que contienen 3 o más átomos de carbono en la parte inferior.

- 15 Una tercera columna, operada a 1,2 MPa, fracciona el producto de fondo de la primera columna y permite recuperar la mayor parte del dimetiléter en la parte superior, y la mayor parte de los compuestos que contienen 4 o más átomos de carbono en la parte inferior.

El producto de cabeza 11 de la segunda columna se envía a la primera etapa de oligomerización b).

El producto de fondo de la segunda columna se mezcla con el producto de fondo de la tercera columna (corriente 12) y se envía a la segunda etapa de oligomerización heterogénea c).

20

Tabla 2

% en peso	Corriente 11	Corriente 12
Metano	4,8	0,0
Etano	3,0	0,0
Etileno	92,2	0,0
Parafinas C3-C5	0,0	4,1
Olefinas C3	0,1	64,6
Olefinas C4	0,0	22,9
Olefinas C5	0,0	6,1
Parafinas C6-C8	0,0	0,0
Olefinas C6	0,0	2,3
Olefinas C7 y C8	0,0	0,0
Corte 130-290	0,0	0,0
Corte 290-360	0,0	0,0
DME	0,0	0,0

Etapa b) - primera etapa de oligomerización

- 25 El reactor de la etapa b) funciona a 4,5 MPa y 50 °C. El catalizador es el catalizador homogéneo a base de níquel comercializado por Axens con el nombre de LC1251. El cocatalizador es el dicloroetilaluminio (EADC). Se utiliza en solución en n-hexano. La relación molar entre el catalizador y el cocatalizador se ajusta de modo que se obtenga una relación molar Al/Ni de 15.

La concentración de los catalizadores se ajusta de manera que se obtenga una conversión de etileno del 97,5 % en el reactor.

- 5 El efluente del reactor de oligomerización se fracciona mediante una serie de dos columnas de destilación:
- una primera columna operada a 2,8 MPa permite recuperar la mayor parte de los compuestos que contienen 2 o menos átomos de carbono en la cabeza, y la mayor parte de los compuestos que contienen 3 o más átomos de carbono en el fondo;
- 10 - la segunda columna, que funciona a 0,8 MPa, fracciona el producto de fondo de la primera columna y permite recuperar la mayor parte de los compuestos que tienen entre 3 y 8 átomos de carbono en la parte superior, y la mayor parte de los compuestos que contienen 9 o más átomos de carbono en la parte inferior.
- El producto de cabeza 14 de esta segunda columna constituye el efluente de la etapa b) y se envía a la
- 15 segunda etapa de oligomerización heterogénea c). El producto de fondo 16 de la segunda columna se envía a su vez a una etapa de hidrogenación d).

Tabla 3

% en peso	Corriente 14	Corriente 16
Metano	0,0	0,0
Etano	0,0	0,0
Etileno	0,0	0,0
Parafinas C3-C5	0,2	0,0
Olefinas C3	0,0	0,0
Olefinas C4	65,5	0,0
Olefinas C5	0,0	0,0
Parafinas C6-C8	0,0	0,0
Olefinas C6	28,7	0,0
Olefinas C7 y C8	5,7	0,0
Corte 130-290	0,0	100,0
Corte 290-360	0,0	0,0
DME	0,0	0,0

5 En segundo lugar, etapa de oligomerización heterogénea c)

La materia prima 20 destinada a la unidad de oligomerización heterogénea es la mezcla del efluente 12 procedente de la etapa de fraccionamiento a) y del efluente 14 procedente de la primera etapa de oligomerización b).

10 Tabla 4

% en peso	Corriente 20
Metano	0,0
Etano	0,0
Etileno	0,0
Parafinas C3-C5	3,7
Olefinas C3	58,4
Olefinas C4	27,0
Olefinas C5	5,5
Parafinas C6-C8	0,00
Olefinas C6	4,9
Olefinas C7 y C8	0,5
Corte 130-290	0,0
Corte 290-360	0,0
DME	0,0

La oligomerización heterogénea se lleva a cabo en dos etapas, c1) y c2).

Etapa c1)

La primera etapa de la oligomerización heterogénea se lleva a cabo en tres reactores en serie, con un intercambiador intermedio entre cada reactor, para enfriar el efluente antes de que entre en el reactor siguiente.

La primera etapa de la oligomerización heterogénea se lleva a cabo en presencia del catalizador de sílice-alúmina IP811 comercializado por Axens. Las condiciones de funcionamiento de la etapa c1) son una temperatura de 110 °C, una presión de 4,5 MPa en la entrada de los reactores y una velocidad espacial horaria total en los reactores de 0,2 h⁻¹ (excluyendo el recirculado).

El efluente de reacción obtenido al concluir esta primera etapa de oligomerización heterogénea se separa por destilación en dos fracciones:

- un fracción 30 que comprende esencialmente olefinas con entre 3 y 8 átomos de carbono, reciclada en un 95 % a la primera etapa c1) de oligomerización heterogénea (lo que corresponde a una relación en peso de la fracción que comprende 8 átomos de carbono o menos (C8-) con respecto a la materia prima de hidrocarburos olefínicos en la entrada de la etapa c1) de 2,4);
- un fracción C9+ 31 que se envía a la etapa de hidrogenación d).

El 5 % en peso de la fracción 30, compuesta esencialmente por olefinas con entre 3 y 8 átomos de carbono que no se reciclan a la primera etapa c1) de oligomerización heterogénea 32, se envía a una segunda etapa c2) de oligomerización heterogénea.

5

Tabla 5

% en peso	Corriente 30	Corriente 31
Metano	0,0	0,0
Etano	0,1	0,0
Etileno	0,1	0,0
Parafinas C3-C5	29,5	0,0
Olefinas C3	18,1	0,0
Olefinas C4	10,8	0,0
Olefinas C5	4,1	0,0
Parafinas C6-C8	0,0	0,0
Olefinas C6	17,2	0,0
Olefinas C7 y C8	20,1	0,1
Corte 130-290	0,0	98,6
Corte 290-360	0,0	1,3

Etapa c2)

La segunda etapa de la oligomerización heterogénea se lleva a cabo en dos reactores en serie, con un intercambiador intermedio entre cada reactor, para enfriar el efluente antes de que entre en el siguiente reactor.

La segunda etapa de oligomerización heterogénea se lleva a cabo en presencia del catalizador de sílice-alúmina IP811 comercializado por Axens. Las condiciones de funcionamiento de la etapa c2 son una temperatura de 150 °C, una presión de 7,0 MPa en las entradas de los reactores y una velocidad espacial horaria total en los reactores de 0,5 h⁻¹ (excluyendo el recirculado).

El 50 % en peso del efluente de reacción obtenido al final de la segunda etapa de oligomerización heterogénea se recicla a la entrada de esta etapa. El 50 % restante 33 se mezcla con el corte C9+ 31 obtenido de la destilación del efluente de la primera etapa c1) de oligomerización heterogénea. La mezcla 21 obtenida se envía a la etapa de hidrogenación de olefinas d).

20

Tabla 6

% en peso	Corriente 32	Corriente 33
Metano	0,0	0,0
Etano	0,1	0,1
Etileno	0,1	0,1
Parafinas C3-C5	29,5	29,9
Olefinas C3	18,1	0,9
Olefinas C4	10,8	1,4
Olefinas C5	4,1	0,5
Parafinas C6-C8	0,0	0,1
Olefinas C6	17,2	5,5
Olefinas C7 y C8	20,1	13,9
Corte 130-290	0,0	39,6
Corte 290-360	0,0	8,2

5

Etapas de hidrogenación de olefinas d)

La materia prima 22 que entra en la etapa de hidrogenación de olefinas está compuesta por:

- el producto de fondo 16 de la segunda columna situada aguas abajo de la primera etapa de oligomerización b),
- 10 - el corte C9+ 31 obtenido por destilación aguas abajo de la primera etapa c1) de oligomerización heterogénea,
- la porción no reciclada 33 del efluente de la segunda etapa c2) de oligomerización heterogénea.

Tabla 7

% en peso	Corriente 22
Metano	0,0
Etano	0,0
Etileno	0,0
Parafinas C3-C5	4,0
Olefinas C3	0,1
Olefinas C4	0,2
Olefinas C5	0,1
Parafinas C6-C8	0,0
Olefinas C6	0,7
Olefinas C7 y C8	2,0
Corte 130-290	90,8
Corte 290-360	2,2
DME	0,0

15

La etapa de hidrogenación de olefinas d) se lleva a cabo con un catalizador a base de níquel LD746 comercializado por Axens, en el que la mayor parte de las olefinas se hidrogenarán para producir parafinas, minimizando al mismo tiempo la producción de moléculas de hidrocarburos ligeros. Esta etapa se lleva a cabo a una temperatura de 160 °C y una presión de 2,5 MPa en la entrada del reactor.

- 20 La velocidad espacial horaria en la sección de reacción es de 3 h⁻¹ y la relación H₂/HC (hidrocarburos) es igual a 100.

El contenido de olefinas del efluente 24 que sale de la hidrogenación es del 1 % en peso.

Etapas de fraccionamiento e)

- 25 El efluente 24 que sale de la etapa de hidrogenación d) se envía a la etapa de fraccionamiento e), que se lleva a cabo en una serie de tres columnas de fraccionamiento:

- una primera columna operada a 0,7 MPa, cuyo producto de cabeza 25 consiste principalmente en compuestos que contienen 5 o menos átomos de carbono;
 - una segunda columna, alimentada desde la parte inferior de la primera, que funciona a 0,15 MPa, cuyo producto de cabeza 26 está compuesto principalmente por compuestos con entre 5 y 8 átomos de carbono;
- 30

- 5 - una tercera columna, alimentada desde la parte inferior de la segunda, que funciona a 0,05 MPa, cuyo producto de cabeza 27 es el corte 130-290 y cuyo producto de fondo 28 es el corte 290-360.

Tabla 8

% en peso	Corriente 24	Corriente 25	Corriente 26	Corriente 27	Corriente 28
Metano	0,1	3,4	0,0	0,0	0,0
Etano	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Etileno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Parafinas C3-C5	3,2	89,2	0,7	0,0	0,0
Olefinas C3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Olefinas C4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Parafinas C6-C8	2,6	6,1	82,1	0,4	0,0
Olefinas C6	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0
Olefinas C7 y C8	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0
Corte 130-290	91,8	0,0	16,3	99,3	10,2
Corte 290-360	2,2	0,0	0,0	0,2	89,8
DME	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

- 10 Según el ejemplo, la producción del fracción 130-290 (fracción de queroseno) por cada 1 tonelada/h de materia prima es de 900 kg/h. La producción combinada del fracción 130-290 y del fracción 290-360 (fracción de queroseno + fracción de gasóleo) es de 925 kg/h. La invención permite maximizar la producción de un fracción de queroseno en comparación con un proceso en el que el etileno podría no convertirse o convertirse apenas. De hecho, tal producción de una fracción de queroseno no sería posible
- 15 sin la conversión del etileno, que por sí solo representa más del 10 % de la materia prima.