

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 777**

51 Int. Cl.:

C07C 2/18 (2006.01)

C07C 2/12 (2006.01)

C07C 2/70 (2006.01)

C07C 2/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04804075 .2**

96 Fecha de presentación: **16.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1694617**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **MEJORAS EN O RELACIONADAS CON REACCIONES CATALIZADAS.**

30 Prioridad:
18.12.2003 US 530777 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520-5200, US**

72 Inventor/es:
**BEADLE, Stephen, W.;
BROWN, Stephen, H.;
GODSMARK, John, S. y
MATHYS, Georges, M., K.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 369 777 T3

DESCRIPCIÓN

Mejoras en o relacionadas con reacciones catalizadas.

La presente invención se refiere a mejoras en, o relacionadas con, las reacciones petroquímicas catalizadas ácidas, en particular con la oligomerización de olefinas y la alquilación con olefinas.

5 La reacción de condensación de una olefina o de una mezcla de olefinas, sobre un catalizador ácido para formar productos de mayor peso molecular es un procedimiento comercial usado ampliamente. Este tipo de reacción de condensación se cita en la presente invención como una reacción de oligomerización, y los productos son oligómeros de bajo peso molecular, que se forman por la condensación de hasta 12, típicamente 2, 3 ó 4, pero de hasta 5, 6, 7, ó incluso 8 moléculas de olefina entre ellas. Como se emplea en la presente invención, el término
10 "oligomerización" se usa para referirse a un procedimiento para la formación de oligómeros y/o polímeros. Las olefinas de bajo peso molecular (tales como etileno, propeno, 2-metilpropeno, 1-buteno y 2 butenos, pentenos y hexenos) se pueden convertir por oligomerización sobre un catalizador de ácido fosfórico sólido, una resina de intercambio de iones ácida, o un catalizador de zeolita, en un producto que comprende oligómeros y de valor equiparable a una mezcla de gasolina de alto octanaje y como un material de partida para la producción de productos
15 químicos intermedios y finales. Dichos productos químicos intermedios y finales incluyen alcoholes, detergentes y ésteres, tales como ésteres plastificantes y lubricantes sintéticos. Las reacciones tienen lugar típicamente en una pluralidad de reactores de cámara o tubulares. Circonia sulfatada, ácido fosfórico líquido y ácido sulfúrico son conocidos catalizadores de oligomerización.

La alquilación catalizada ácida de compuestos aromáticos y fenólicos con olefinas es una reacción bien conocida, la cual es también de importancia comercial. Por ejemplo, etilbenceno, cumeno y alquilato detergente se producen por alquilaciones de benceno con etileno, propeno y olefinas de C_8 y C_{18} , respectivamente. Ácido sulfúrico, HF, ácido fosfórico, cloruro de aluminio, y opcionalmente fluoruro de boro soportado, son catalizadores convencionales para esta reacción. Además, también se pueden utilizar ácidos sólidos que tienen comparable fuerza ácida para catalizar este procedimiento, y dichos materiales incluyen aluminosilicatos amorfo y cristalino, arcillas, resinas de intercambio
20 iónico, óxidos mixtos y ácidos soportados, tales como catalizadores de ácido fosfórico sólidos. Se sabe que muchos de estos catalizadores ácidos, requieren la presencia de cierta cantidad de agua con el fin de proporcionar actividad catalítica óptima.

Los catalizadores de ácido fosfórico sólidos se preparan típicamente, combinando un ácido fosfórico con un soporte y secando el material resultante. Un catalizador usado comúnmente se prepara mezclando diatomita kieselguhr con ácido fosfórico, extrudiendo la pasta resultante y calcinando el material extrudido. La actividad de un catalizador de ácido fosfórico sólido, está relacionada con la cantidad y composición química del ácido fosfórico que se deposita sobre el soporte.

Los ácidos fosfóricos consisten en una familia de ácidos que existen en equilibrio entre ellos y difieren entre ellos en su grado de condensación. Los catalizadores se soportan generalmente sobre sílice y consisten en cristales de fosfato de silicio revestidos con diversos ácidos fosfóricos. Estos ácidos incluyen ácido ortofosfórico (H_3PO_4), ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), ácido trifosfórico ($H_3P_3O_{10}$), y ácidos polifosfóricos, y la composición precisa de una muestra dada de ácido fosfórico, será en función del contenido de P_2O_5 y agua de la muestra. A medida que disminuye el contenido en agua del ácido, aumenta el grado de condensación del ácido. Cada uno de los diversos ácidos fosfóricos tiene una fuerza ácida única y consecuentemente, la actividad catalítica de una muestra dada de catalizador de ácido fosfórico depende de la relación P_2O_5/H_2O del ácido fosfórico, que se deposita sobre la superficie de los cristales.

La actividad de un catalizador de ácido fosfórico sólido y también su velocidad de desactivación en un procedimiento de conversión de hidrocarburo, tal como un procedimiento de oligomerización o uno de alquilación, serán en función del grado de hidratación catalítica. En un procedimiento de oligomerización de olefinas, se puede usar un catalizador de ácido fosfórico sólido hidratado adecuadamente, para convertir más de 95% de las olefinas de la carga de alimentación en oligómeros de mayor peso molecular. Sin embargo, si el catalizador contiene muy poco agua, tiende a tener una acidez muy alta, lo que puede acarrear una rápida desactivación como consecuencia de la coquificación. La hidratación adicional del catalizador sirve para reducir su acidez y reduce su tendencia a la desactivación rápida a través de la formación de coque. Por otra parte, la hidratación excesiva de un catalizador de ácido fosfórico sólido puede causar un cambio en la estructura cristalina, produciendo menor densidad e inchamiento. Este cambio puede causar que el catalizador se reblandezca y se aglomere físicamente, y como consecuencia, puede crear altas caídas de presión en reactores de lecho fijo. Consecuentemente, hay un óptimo nivel de hidratación para un catalizador de ácido fosfórico sólido.

Durante el uso como catalizador para procedimientos de conversión de hidrocarburo, un catalizador de ácido fosfórico sólido desarrolla un grado de hidratación que va en función de la composición de la carga de alimentación y condiciones de reacción. Por ejemplo, el nivel de hidratación depende del contenido en agua de la carga de alimentación que se pone en contacto con el catalizador, y también de la temperatura y presión a las que se usa el catalizador. La presión de vapor de agua en un catalizador de ácido fosfórico sólido varía según la temperatura y es importante mantener en equilibrio, el contenido en agua de la carga de alimentación con el del catalizador con el que

se pone en contacto. Si se usa una carga de alimentación hidrocarbonada sustancialmente anhidra con un catalizador hidratado adecuadamente, el catalizador pierde normalmente agua durante el uso y desarrolla un grado de hidratación menos óptimo. En consecuencia, cuando el contenido en agua de una carga de alimentación es inadecuado para mantener un óptimo nivel de hidratación del catalizador, es habitual inyectar agua adicional a la carga de alimentación. Un estudio del efecto del agua sobre el rendimiento de catalizadores de ácido fosfórico sólidos para la alquilación de benceno con propeno y para la oligomerización de propeno se explica en un artículo de Cavani et al., en la revista *Applied Catalysis A: General*, Vol. 97 pp. 177-1196 (1993).

Como alternativa a incorporar agua en la carga de alimentación puesta en contacto con un catalizador de ácido fosfórico sólido, también se ha propuesto añadir una pequeña cantidad de un alcohol, tal como 2-propanol a la carga de alimentación, para mantener el catalizador a un nivel satisfactorio de hidratación. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.334.118 describe que en la polimerización de olefinas de C_3 y C_{12} sobre un catalizador de ácido fosfórico sólido que tiene un soporte silíceo, la actividad catalítica se puede mantener en un nivel deseable, mediante la inclusión de una pequeña cantidad de un alcohol en la carga de alimentación. Se describe que el alcohol sufre deshidratación tras contacto con el catalizador, y que el agua resultante actúa luego para mantener la hidratación del catalizador.

La patente de EE.UU. nº 3.864.346 describe un procedimiento en el que se hace reaccionar una olefina con una isoparafina, en presencia de un catalizador de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Un sistema de control para mantener el ácido con la fuerza deseada incluye un analizador de agua, para hacer un seguimiento del contenido en agua de la olefina e isoparafina. La patente de EE.UU. nº 4.018.846 también describe un procedimiento en el que se hace un seguimiento del contenido en agua de un catalizador de alquilación, que comprende agua y ácido sulfúrico o clorhídrico.

La patente de EE.UU. nº 2.681.374 describe un método para mantener la fuerza de un catalizador de ácido fosfórico líquido en un reactor de polimerización de olefinas, en el que se hace un seguimiento del contenido en agua de una alimentación olefínica húmeda mediante un analizador de agua.

Al igual que el uso de catalizadores de ácido fosfórico sólidos, también se conoce el uso de catalizadores de zeolita ácidos para la oligomerización de olefinas. La patente publicada PCT WO 93/16020 describe el uso de dichas zeolitas, y también que la selectividad y conversión del procedimiento de oligomerización, puede mejorarse mediante la adición de pequeñas cantidades de agua a la reacción de oligomerización.

Cuando se usa un catalizador de zeolita, éste puede ser cualquier zeolita que sea activa en reacciones de oligomerización de alqueno. Por ejemplo, se puede usar un catalizador seleccionado del grupo que consiste en zeolitas de estructura tipo TON (por ejemplo, H-ZSM-22, H-ISI-1, H-Theta-1, H-Nu-10, KZ-2), o zeolitas de estructura tipo MTT (por ejemplo, H-ZSM-23, KZ-1), o zeolitas de estructura tipo MFI (por ejemplo, H-ZSM-5), o zeolitas de estructura tipo MEL (por ejemplo, H-ZSM-11), o zeolitas de estructura tipo MTW (por ejemplo, H-ZSM-12), o zeolitas de estructura tipo EUO (por ejemplo, EU-1), o zeolita H-ZSM-57, o cualquier miembro de la familia de estructura ferrierita. Otros ejemplos de catalizadores adecuados son ofretitas, H-ZSM-4, H-ZSM-18 o zeolita Beta. Se cita "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites" de P. A. Jacobs y J. A. Martens (publicado como volumen 33 en la serie "Studies in Surface Science and Catalysis" para un resumen de la síntesis y propiedades de las zeolitas mencionadas antes.

Adicionalmente, el catalizador puede ser una zeolita sintetizada sin la adición de un material plantilla, por ejemplo, faujasitas, zeolita L, mordenitas, erioitas y chabasitas, cuyas estructuras se incluyen en el "Atlas of Zeolite Structure Types" de C. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson (publicado por Elsevier, en nombre de Structure Commission of the International Zeolite Association, 5ª edición revisada, 2001). También, se pueden usar catalizadores de zeolita que tienen estructuras cristalinas que son esencialmente las mismas que las estructuras de los catalizadores de zeolitas mencionados antes, pero que difieren ligeramente de estos en su composición química. Algunos ejemplos incluyen catalizadores de zeolita obtenidos por extracción de un número de iones de aluminio, o por evaporación, de los catalizadores de zeolita mencionados antes; y catalizadores de zeolita obtenidos por la adición de diferentes elementos (por ejemplo, boro, hierro y galio) por ejemplo, por impregnación o intercambio catiónico, o por incorporación durante la síntesis de zeolita.

Se pueden usar mezclas de dos o más zeolitas, por ejemplo, una mezcla de H-ZSM-22 y H-ZSM-57, ó H-ZSM-22 y H-ZSM-5, según se describe en la solicitud de patente europea EP 0746538B1. O alternativamente, sobre la zeolita de superficie de cada cristal, se puede depositar una capa de otra zeolita, según se describe en la solicitud de patente europea EP 0808298B1.

La zeolita tiene convenientemente un tamaño de cristalito de hasta 5 μm , tal como en el intervalo de 0,05 μm a 5 μm , por ejemplo de 0,05 μm a 2,0 μm y típicamente de 0,1 μm a 1 μm . Una zeolita tal y como se obtuvo por síntesis se convierte ventajosamente en su forma ácida, por ejemplo, por tratamiento ácido, por ejemplo, por HCl, o por intercambio iónico de amonio, y subsiguiente calcinación antes de usar en el procedimiento de la invención. Los materiales calcinados se pueden tratar posteriormente, tal como por evaporación. También es posible usar, como se conoce en la técnica, un material en el que se ha reemplazado en parte o totalmente el silicio y el aluminio por otros elementos. El silicio se puede reemplazar, por ejemplo, por germanio y/o fósforo; y el aluminio más especialmente

por boro, galio, cromo y hierro. Los materiales que contienen dichos elementos entramados de reemplazo se denominan generalmente zeolitas, y el término se utiliza en un sentido amplio en esta invención. La zeolita puede ser soportada o no soportada, por ejemplo, en forma de polvo, o se puede usar como un material extrudido con un aglutinante apropiado. Cuando se emplea un aglutinante, éste es convenientemente un óxido metálico, tal como

5 alúmina o sílica, y está presente en una cantidad de manera que el catalizador de oligomerización contenga, por ejemplo, de 1 a 99% en peso de zeolita, más preferiblemente de 50 a 70% en peso.

También se sabe de, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.334.118 y 5.744.679 que en un procedimiento de oligomerización de alqueno, cuando se usa una carga de alimentación que contiene alqueno con un contenido en agua de 0,05 a 0,25% en moles, y preferiblemente de al menos 0,06% en moles con respecto al contenido de

10 hidrocarburo de la carga de alimentación, se puede aumentar el rendimiento de alquenos de mayor peso molecular deseados, y el catalizador se desactiva más lentamente. Esto se sabe, tanto para la oligomerización catalizada de ácido fosfórico sólido como para la oligomerización catalizada de zeolita.

También se sabe, que cuando una carga de alimentación que contiene alqueno tiene un contenido en agua inferior a 0,05% en moles, este contenido en agua se puede aumentar de diversas maneras. Por ejemplo, la carga de

15 alimentación se puede hacer pasar a través de un saturador de agua termoestático. Puesto que la cantidad de agua necesaria para saturar la carga de alimentación de alqueno depende de la temperatura de la carga de alimentación, el control del contenido en agua puede por tanto verse afectado por el control apropiado de la temperatura de la carga de alimentación. El contenido en agua de la carga de alimentación es preferiblemente de al menos 0,06% en moles, con respecto al contenido de hidrocarburo de la carga de alimentación.

La presente invención se puede usar con particular ventaja en la oligomerización de alquenos de C_3 - C_6 . Si, como puede ser deseable, la carga de alimentación que contiene alqueno, contiene como diluyente un hidrocarburo distinto a alquenos de C_2 - C_{12} , por ejemplo, un hidrocarburo saturado, ese otro hidrocarburo debe incluirse en el contenido de hidrocarburo para los fines de cálculo del contenido en agua.

Consecuentemente con el uso, bien sea de catalizador de ácido fosfórico o de zeolita, se sabe que se puede añadir agua para mejorar la vida del catalizador y posiblemente también mejorar la selectividad, y para moderar la conversión y extenderlo sobre gran parte del lecho catalítico. Las reacciones de oligomerización tardan muchas semanas o meses antes de que se requiera un cambio de catalizador y es deseable optimizar la selectividad y conversión de la reacción durante el procedimiento. La patente de EE.UU. 6.111.159 indica las dificultades que

25 pueden producirse durante el inicio de la reacción y presenta una solución algo complicada y costosa, que emplea un diluyente hidrocarbonado libre de agua no reactivo durante un extenso período inicial. Las implicaciones del uso de dicha tecnología, es que el reactor pasa varios días funcionando con baja actividad catalítica y baja conversión de olefina antes de lograr óptimas condiciones de reacción.

Los procedimientos industriales de conversión de hidrocarburos que emplean estos catalizadores ácidos, tardan típicamente varias semanas antes de que se requiera un cambio de catalizador o se necesite detener el reactor. En procedimientos industriales, las alimentaciones para las reacciones se obtienen generalmente de actividades de refinación, tales como una corriente derivada de craqueo catalítico o de corriente, que pueden haber sido sometidos a fraccionamiento. La naturaleza de dichas actividades de refinación es de tal manera, para que haya variaciones en la composición de la alimentación. Además, puede ser deseable cambiar la naturaleza de la alimentación durante una operación en reactor. La actividad catalítica y las condiciones de reacción varían según la composición de la alimentación. Asimismo, las reacciones son exotérmicas y el tamaño del compuesto exotérmico también depende de la composición de la alimentación.

35 Los procedimientos industriales de conversión de hidrocarburos que emplean estos catalizadores ácidos, tardan típicamente varias semanas antes de que se requiera un cambio de catalizador o se necesite detener el reactor. En procedimientos industriales, las alimentaciones para las reacciones se obtienen generalmente de actividades de refinación, tales como una corriente derivada de craqueo catalítico o de corriente, que pueden haber sido sometidos a fraccionamiento. La naturaleza de dichas actividades de refinación es de tal manera, para que haya variaciones en la composición de la alimentación. Además, puede ser deseable cambiar la naturaleza de la alimentación durante una operación en reactor. La actividad catalítica y las condiciones de reacción varían según la composición de la alimentación. Asimismo, las reacciones son exotérmicas y el tamaño del compuesto exotérmico también depende de la composición de la alimentación.

La presente invención se ocupa de la optimización de las condiciones de reacción, ajustando la cantidad de agua presente en la alimentación.

En la mayoría de procedimientos industriales, tales como el descrito previamente, la alimentación de refinería a usar en las reacciones de conversión de hidrocarburos contiene impurezas, tales como compuestos polares. Dichas impurezas pueden ser perjudiciales para la reacción de conversión de hidrocarburos y son con frecuencia retiradas antes de la reacción, mediante, por ejemplo, un lavado con agua. En la oligomerización de olefinas, las cargas de alimentación se someten con frecuencia a un primer lavado alcalino para retirar especies polares ácidas, seguido de un lavado con agua levemente ácida. El último lavado con agua produce típicamente, una corriente de alimentación que está saturada con agua, a la temperatura a la que se lleva a cabo el lavado con agua y en consecuencia, se puede usar para proporcionar el agua de hidratación requerida en la reacción.

45 En la mayoría de procedimientos industriales, tales como el descrito previamente, la alimentación de refinería a usar en las reacciones de conversión de hidrocarburos contiene impurezas, tales como compuestos polares. Dichas impurezas pueden ser perjudiciales para la reacción de conversión de hidrocarburos y son con frecuencia retiradas antes de la reacción, mediante, por ejemplo, un lavado con agua. En la oligomerización de olefinas, las cargas de alimentación se someten con frecuencia a un primer lavado alcalino para retirar especies polares ácidas, seguido de un lavado con agua levemente ácida. El último lavado con agua produce típicamente, una corriente de alimentación que está saturada con agua, a la temperatura a la que se lleva a cabo el lavado con agua y en consecuencia, se puede usar para proporcionar el agua de hidratación requerida en la reacción.

La actividad del catalizador con respecto a la alimentación en particular que se está procesando, se controla mediante la cantidad de agua presente. Los requisitos para la presencia de agua varían según la naturaleza del catalizador. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido se requiere agua para la activación del catalizador, mientras que cuando se usa un catalizador de zeolita se puede requerir agua para atemperar la actividad del catalizador. Por tanto, la presencia de agua y la cantidad de agua presente es importante en todas estas circunstancias.

55 La actividad del catalizador con respecto a la alimentación en particular que se está procesando, se controla mediante la cantidad de agua presente. Los requisitos para la presencia de agua varían según la naturaleza del catalizador. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido se requiere agua para la activación del catalizador, mientras que cuando se usa un catalizador de zeolita se puede requerir agua para atemperar la actividad del catalizador. Por tanto, la presencia de agua y la cantidad de agua presente es importante en todas estas circunstancias.

En reactores de conversión de hidrocarburos hay generalmente un perfil de temperatura a lo largo del reactor, y el perfil óptimo depende de la alimentación y del catalizador. Ahora, los autores de esta invención han encontrado que las condiciones de reactor óptimas particulares se pueden sostener a lo largo de una operación en reactor, si se controla continuamente el contenido en agua de la alimentación según la composición de la alimentación.

- 5 La presente invención proporciona un procedimiento, en el que mayor actividad y conversión se pueden realizar antes en la operación de reactor y/o en el que la actividad y conversión se pueden mantener durante la operación, pese a fluctuaciones y/o cambios en la composición de la alimentación de reactor.

- 10 Según la presente invención se proporciona un procedimiento para la conversión de olefinas, en el cual la reacción de conversión comprende la oligomerización de olefinas o la alquilación de compuestos aromáticos o fenólicos con olefinas en un reactor, el cual comprende pasar continuamente una alimentación que comprende una olefina y agua a través de un lecho catalítico en condiciones de conversión para formar un producto de conversión, controlando automáticamente el contenido en agua de la alimentación según un análisis de la composición de la alimentación de reacción, y en el cual el catalizador comprende un catalizador de zeolita.

- 15 En una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de olefinas en un reactor, que comprende pasar continuamente una alimentación que comprende una olefina y agua, a través de un lecho catalítico en condiciones de conversión para formar un producto de conversión, siendo el contenido en agua de la alimentación durante la fase inicial del procedimiento superior al de la última fase del procedimiento. En realizaciones preferidas, este procedimiento se realiza con una o más características de procedimiento, como se expresa en otras partes de la presente invención.

- 20 Por tanto, la invención incluye un procedimiento para la oligomerización de olefinas o la alquilación de compuestos aromáticos con olefinas, en el que una alimentación de olefina hidratada se pasa continuamente a través de un lecho de catalizador de oligomerización o de alquilación, en condiciones de oligomerización o de alquilación, en el que el contenido en agua de la alimentación se controla automáticamente según la composición de la alimentación y/o es mayor durante la fase inicial del procedimiento que en la última fase del procedimiento.

- 25 Los catalizadores son generalmente ácidos y el uso de las técnicas de esta invención, permite que la acidez óptima del catalizador se mantenga por todo el reactor y a lo largo de toda la operación en reactor. Las condiciones de oligomerización o de alquilación preferidas a emplear, dependen del catalizador particular que se use, y será generalmente de manera que proporcione un perfil de temperatura deseado por todo el reactor.

- 30 El catalizador comprende una zeolita. La temperatura de conversión, por ejemplo, oligomerización o alquilación, puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 110°C a 310°C.

- 35 La presente invención de control automático de procedimiento, permite mantener condiciones óptimas pese a fluctuaciones y/o cambios en la composición de la alimentación, realizando un seguimiento de la composición de la alimentación, y ajustando su contenido en agua según las fluctuaciones o cambios identificados. De esta manera, es posible alcanzar un objetivo preestablecido de nivel de acidez libre del catalizador en condiciones medias de reactor y/o de operación. En un procedimiento en el que la alimentación de olefina se somete a un lavado con agua, es preferible ajustar el contenido de agua alterando la temperatura del agua de lavado, a una temperatura en la que la saturación de la alimentación proporcione el nivel deseado de agua.

- 40 La diferencia entre condiciones de "reactor" o de "operación" depende de las capacidades de control. Si es posible el control de hidratación (es decir, contenido en agua de la alimentación) de un reactor individual, el control fija como objetivo condiciones medias de reactor y se ajusta a lo largo de la operación. Si se proporciona un solo control de hidratación para una gama de reactores en paralelo, los cuales están inevitablemente en distintas etapas de la operación, el objetivo es alcanzar las condiciones medias de operación. Una realización preferida de las condiciones objetivo del "reactor" es cuando una etapa de saturación se complementa con medios de inyección de agua dentro de la alimentación a cada reactor individual, para ajustar a las particulares condiciones (medias) de funcionamiento.

- 45 La invención se ocupa particularmente de la producción de olefinas de C₅ a C₂₀ con un punto de ebullición en el intervalo de 30°C a 310°C, preferiblemente de 30°C a 300°C, más preferiblemente de 30°C a 250°C, de cargas de alimentación de propileno y/o butano y/o amileno, o mezclas de los mismos, aunque etileno también puede estar presente. En particular, la invención se ocupa de la producción de la siguientes olefinas.

Productos	Intervalo de destilación (°C)	
	ASTM D1078	
	Punto de ebullición inicial	Punto seco
Pentenos	30	
Hexenos	35	72
Heptenos	88	97
Octenos	114	126
Nonenos	135	143
Decenos	155	160
Undecenos	167	178
Tetrámeros de propileno	175	225
o Dodecenos	204	213
Tridecenos		

Además de permitir que aumenten los rendimientos de alquenos de mayor peso molecular, el procedimiento de la invención permite que la reacción de oligomerización se lleve a cabo a temperaturas relativamente bajas. Cuando se usa un catalizador de zeolita, el contacto se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 180°C a 310°C.

Los autores de la presente invención han encontrado que el procedimiento de la misma, permite un más suave funcionamiento de las reacciones de oligomerización cuando se emplea un catalizador de zeolita. En particular, la invención lleva a la reducción de compuestos exotérmicos excesivos al inicio de la operación del reactor cargado con catalizador de nueva aportación o recién regenerado, en caso de que sea un catalizador regenerable. También se ha encontrado, que el procedimiento de la presente invención permite que se mantengan altas actividad catalítica y conversión olefínica, pese a cambios y/o fluctuaciones en la composición de la alimentación.

Los autores de la presente invención han encontrado que en ciertas reacciones de oligomerización que emplean catalizador de zeolita, la actividad y acidez son muy altas inicialmente, y esos beneficios se pueden lograr usando más agua en la alimentación olefínica, preferiblemente durante el período inicial de una reacción que en posteriores etapas, una vez que se hayan logrado condiciones de reacción estables. Se cree, que este perfil de hidratación con el tiempo contribuye a alcanzar un más suave perfil de temperatura, particularmente en reactores tubulares, y a evitar explorar diversas temperaturas en ciertas partes de los lechos catalíticos que pudieran causar coquificación excesiva y por tanto, desactivación del catalizador. Preferiblemente, la fase inicial del ensayo (que emplea el mayor contenido de agua) dura hasta 48 horas, más preferiblemente hasta 24 horas.

En consecuencia, cuando se aplica la presente invención a la oligomerización de olefinas, la presente invención además proporciona técnicas mediante las cuales se puede administrar el contenido de agua de la alimentación a lo largo de una reacción, con la finalidad de optimizar la actividad catalítica y la conversión de olefina. En la mayoría de los procedimientos de oligomerización, la alimentación de olefina para la oligomerización se somete a un lavado con agua. En esta etapa la alimentación se puede saturar con agua (a la temperatura empleada en el lavado) y el contenido de agua se puede controlar automáticamente al nivel requerido, mediante las condiciones de oligomerización seleccionadas. Una técnica conveniente para el ajuste del contenido de agua de la alimentación, es alterar la temperatura empleada en la etapa de lavado con agua. Un aumento de la temperatura da como resultado un mayor contenido de agua a saturación, mientras que si se reduce la temperatura el contenido de agua a saturación será menor. Si el nivel de agua es muy bajo, se puede inyectar más agua en la alimentación o, en el caso de varios reactores funcionando en paralelo, el agua se puede inyectar directamente en la alimentación a un reactor individual para lograr el nivel deseado. Este control de la hidratación, permite al sistema compensar los cambios en la composición de la alimentación, cambios en la temperatura del reactor, cambios en la velocidad de reciclo y variaciones de las proporciones de materiales reactivos (tales como olefinas) y de diluyentes (si se usa alguno).

En una realización preferida, se proporcionan uno o más coalescedores aguas abajo del lavado de la alimentación. Estos coalescedores retiran finas gotas de agua, que pueden producir un exceso de agua sobre el catalizador y que degradan al mismo. Los coalescedores son dispositivos que se emplean para facilitar la separación de las dos fases

líquidas. Un problema que surge al separar las dos fases líquidas puede ser que la diferencia de densidad, que produce la separación, es con frecuencia más bien pequeña. En esta situación, las gotas más pequeñas se desplazan lentamente por la fase continua (según la ley Stokes) y en un recipiente vacío, tienen que recorrer todo hasta el fondo (o parte superior) antes de empezar a aglomerarse para formar gotas mayores y finalmente una fase continua separada. En un coalescedor, horizontal (o sustancialmente horizontal) se proporcionan deflectores dentro del recipiente con el fin de reducir la distancia que las gotas tienen que recorrer, y por tanto hacer que la separación sea más eficaz y eficiente en volumen. Un diseño preferido de coalescedor comprende un tambor con un número de deflectores paralelos dentro del mismo, que están en horizontal o ligeramente inclinados. Las pequeñas gotas tan sólo necesitan desplazarse hasta el deflector que está justo debajo o encima, donde formarán gotas más grandes (coalesciendo entre ellas), y luego recorren hasta el final del deflector y desde allí se mueven a su velocidad máxima hasta el fondo o parte superior del recipiente, donde se forma una fase continua separada y retirada a través de la boquilla de salida. El beneficio de usar un coalescedor en la presente reinención, es que el contenido de agua arrastrado de la alimentación orgánica al reactor de oligomerización se reducirá y por tanto, el contenido de agua estará más cerca de la cantidad de saturación de agua. Esto último se puede estimar por cálculo, de manera que la cantidad de agua en la corriente se pueda predecir/calcular con más precisión. Esto permite un mejor control de la hidratación, controlando la temperatura de saturación y/o controlando la cantidad de agua inyectada en la alimentación de camino al reactor de oligomerización. Otra realización de un coalescedor puede ser una, en la que el fluido que contiene pequeñas gotas de una fase diferente, se empuja a través de un sólido altamente poroso, tal como un relleno o pantalla de malla metálica corrugada fabricados de un material, por el que la fase en gotas tiene una alta afinidad o humectabilidad. Por tanto, las pequeñas gotas tienden a adherirse a este material fácilmente humedecido y se coagulan para formar gotas mayores, que posteriormente se liberan del material y se separan fácilmente formando una fase continua que se pueda retirar.

En una realización más, se proporciona un analizador en línea para medir la cantidad de agua presente en la alimentación de olefina tal y como se alimenta al reactor. A continuación, se pueden activar sistemas de inyección de agua y/o cambios de temperatura de agua de lavado, o sistemas de secado, preferiblemente automáticamente, según el análisis de hacer cualquier ajuste al contenido en agua que puede requerirse para optimizar la reacción de oligomerización. Se puede hacer un seguimiento del análisis usando uno o más analizadores, que toman una pequeña corriente que se analiza por cromatografía de gases, o análisis por tecnología Panametrics®.

El uso de un analizador en línea para determinar la composición de la alimentación hidrocarbonada a, o desde la, última etapa de lavado con agua, proporciona una división de los componentes hidrocarbonados individuales de la alimentación, típicamente en componentes olefínicos y parafínicos individuales. Por tanto, esta composición está disponible como base para calcular la solubilidad del agua de la corriente de alimentación a la temperatura del lavado con agua, y se puede usar para ajustar automáticamente la temperatura mediante un algoritmo apropiado. Cuando se usan coalescedores para asegurar que hay poco o ningún arrastre de agua, se prefiere que este análisis en línea tenga lugar tras los coalescedores, para permitir una evaluación precisa de la concentración de agua en la alimentación al reactor. Esto es de interés, puesto que los analizadores de agua en línea son conocidos por desarrollar alteraciones de manera lenta y desapercibida, por lo que se necesitan calibrar regularmente. La calibración de estos analizadores es difícil y problemática, porque es difícil preparar y almacenar medidas analíticas de referencia con bajo o cero contenido de agua. La capacidad de predecir con precisión la cantidad de agua disuelta en el producto de la etapa de lavado con agua, es por tanto de gran ayuda para aplicar un riguroso control de hidratación, bien sea por control de temperatura en la etapa de lavado con agua o inyectando agua adicional, o combinaciones de las mismas, o mediante secado.

En aún otra realización, el análisis de la alimentación del reactor también incluye medir la concentración de componentes oxigenados distintos al agua, tales como alcoholes, éteres, o compuestos que contienen carbonilo, tales como cetonas y aldehídos, ácidos, y similares. En condiciones de reactor, estos compuestos tienen tendencia a generar agua, que participa en la hidratación del catalizador. Entre el 40% y 60% de los éteres presentes tienden a descomponerse para generar agua, mientras que la conversión de la mayoría de los alcoholes está esencialmente completa, siendo metanol la excepción. El metanol se deshidrata a través de metilación, que es una reacción mucho más lenta, de manera que la conversión de metanol es significativamente inferior a la de sus homólogos de C₂ o superiores. La información adicional sobre la concentración de componentes oxigenados distintos al agua en la alimentación, permite ajustes de la cantidad de agua requerida para una hidratación óptima, y de ahí, los ajustes de la temperatura de la etapa de lavado con agua y/o la cantidad de agua inyectada y/o la duración del secado.

En aún otra realización adicional, al final del ensayo cuando se descarga el catalizador del reactor, se verifica analíticamente la acidez del catalizador agotado recuperado cerca de la salida del reactor. Se prefiere que el nivel de acidez del catalizador agotado a la salida del reactor, sea sustancialmente el mismo que el nivel de acidez del catalizador de nueva aportación. Si la acidez del catalizador agotado se desvía significativamente del nivel preferido, se ajusta la hidratación objetivo con el fin de mantener mejor el nivel objetivo de acidez libre en los ensayos siguientes. El nivel de acidez libre del catalizador se puede medir extrayendo el ácido libre del catalizador, preferiblemente con agua seguido de titración. Se prefiere que la acidez libre (es decir, contenido de ácido fosfórico libre) del catalizador de nueva aportación y del catalizador a la salida del reactor estén ambas en el intervalo de 16% a 22%, más preferiblemente en el intervalo de 18% a 20%. Cualquier variación del nivel de acidez del catalizador a la salida del reactor, puede ser un indicador de la necesidad de ajustar el contenido de agua en la alimentación de olefinas.

En aún otra realización más, el reactor puede estar provisto de medios para permitir que el reactor se despresurice para evaporar agua, si el contenido de agua en el reactor excede el nivel deseado. Esto puede permitir el control del contenido de agua en circunstancias en las que se produce una indeseada acumulación de agua, que pueden requerir que el reactor se detenga. También permite corregir rápidamente, daños excesivos al catalizador antes de que se produzcan, debidos al envío y carga de un catalizador de nueva aportación en condiciones de sobrehidratación, o cuando alteraciones operacionales han causado que el catalizador se sobrehidrate. El uso de esta realización adicional es más aplicable a sistemas que emplean reactores tubulares, que a sistemas que emplean reactores de cámara. Los sistemas de reactores tubulares están típicamente provistos de un sistema de vacío para evacuar los tubos del reactor, y este vacío se puede activar para ayudar a evaporar agua y también hidrocarburos del catalizador.

En muchos procedimientos de reacción de olefinas, tales como oligomerización, la olefina sin reaccionar se recicla al reactor y de nuevo aquí se puede hacer un seguimiento para ajustar el contenido de agua y contenido de componentes oxigenados de la corriente de reciclo de olefinas, para optimizar las condiciones de reacción. Alternativamente, dicha corriente de reciclo se mezcla con la alimentación de nueva aportación antes de la etapa de lavado, y que se efectúe el control de hidratación en la corriente combinada.

Se ha encontrado que el control eficaz del contenido en agua de la alimentación, reduce los compuestos exotérmicos no deseados, que se pueden producir cuando se usan catalizadores de zeolita ácidos. Se prefiere que el catalizador de zeolita, sea cualquier catalizador que sea activo en reacciones de oligomerización de alquenos. Por ejemplo, se puede usar un catalizador seleccionado del grupo que consiste en zeolitas de estructura de tipo TON (por ejemplo, H-ZSM-22, H-ISI-1, H-Theta-1, H-Nu-10, KZ-2), o zeolitas de estructura tipo MTT (por ejemplo, H-ZSM-23, KZ-1) o zeolitas de estructura tipo MFI (por ejemplo, H-ZSM-5), o zeolitas de estructura tipo MEL (por ejemplo, H-ZSM-11), o zeolitas de estructura tipo MTW (por ejemplo, H-ZSM-12), o zeolitas de estructura tipo EUO (por ejemplo, EU-1), o zeolita H-ZSM-57, o cualquier miembro de la familia de estructura ferrierita. Otros ejemplos de catalizadores adecuados son ofretitas, H-ZSM-4, H-ZSM-18 o zeolita Beta. Se cita "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites" de P. A. Jacobs y J. A. Martens (publicado como volumen 33 en la serie "Studies in Surface Science and Catalysis" para un resumen de la síntesis y propiedades de las zeolitas mencionadas antes.

Adicionalmente, el catalizador puede ser una zeolita sintetizada sin la adición de un material plantilla, por ejemplo, faujasitas, zeolita L, mordenitas, erioitas y chabasitas, cuyas estructuras se incluyen en el "Atlas of Zeolite Structure Types" de C. Baerlocher, W. M. Meier y D. H. Olson (publicado por Butterworths en nombre de Structure Commission of the International Zeolite Association). También, se pueden usar catalizadores de zeolita que tienen estructuras cristalinas que son esencialmente las mismas, que las estructuras cristalinas de los catalizadores de zeolitas mencionados antes, pero que difieren ligeramente en su composición química, por ejemplo, catalizadores de zeolita obtenidos por extracción de un número de iones de aluminio, o por evaporación, de los catalizadores de zeolita mencionados antes, y catalizadores de zeolita obtenidos por la adición de diferentes elementos, por ejemplo, por impregnación o intercambio catiónico, o por incorporación durante la síntesis de zeolita (por ejemplo, boro, hierro y galio).

El catalizador de zeolita o catalizador de zeolita modificado, se puede usar en forma de polvos (que incluyen polvos que consisten parcial o totalmente en cristales separados). En cambio, los catalizadores de zeolita se pueden incorporar en aglomerados con forma, por ejemplo, tableros, materiales extrudidos o esferas, que se pueden obtener combinando la zeolita con el material aglutinante, que es sustancialmente inerte en las condiciones empleadas en el procedimiento de oligomerización. El catalizador de zeolita puede estar presente, por ejemplo, en cantidades de 1 a 99% en peso, basado en el peso combinado de la zeolita y material aglutinante. Como material aglutinante se puede usar cualquier material adecuado, por ejemplo, sílice, óxidos metálicos, o arcillas, tales como montmorillonita, bentonita y caolina, siendo las arcillas opcionalmente calcinadas o modificadas químicamente antes de usar. Otros ejemplos de materiales matriciales adecuados incluyen sílice-alúmina, sílice-berilia, sílice-magnesia, sílice-toria, sílice-alúmina-circonia, y sílice-magnesia-circonia.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la oligomerización de alquenos de C_2-C_{12} que comprende, poner en contacto la carga de alimentación que contiene alqueno de C_2-C_{12} con cristales de H-ZSM-22, o con cristales de un catalizador de zeolita modificado con estructura cristalina de H-ZSM-22, teniendo los cristales una relación longitud a diámetro no inferior a 3, y una longitud no superior a 30 μm , preferiblemente no superior a 10 μm , más especialmente, no superior a 1 μm .

En un procedimiento especialmente preferido según la invención, una carga de alimentación que contiene alqueno de C_2-C_{12} , más especialmente una carga de alimentación que contiene alqueno de C_3-C_6 , se pone en contacto con H-ZSM-22 o un catalizador de zeolita modificado, que tiene esencialmente la estructura de H-ZSM-22, y el contenido de agua se controla según la presente invención entre aproximadamente 0,05 a 0,25% en moles. Los autores de la presente invención han encontrado, que esto permite obtener buenos rendimientos de productos diméricos, triméricos, y tetraméricos. Además, se observa buena actividad catalítica a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, a temperaturas de 150°C, típicamente 180°C, a 255°C. Los autores de esta invención también han

encontrado, que el catalizador llega a desactivarse relativamente despacio, en comparación con procedimientos de oligomerización, en los que la carga de alimentación está relativamente seca.

Los alquenos que se pueden oligomerizar mediante el procedimiento de la invención incluyen etileno, propeno, y alquenos de C_4 - C_{12} lineal o ramificados, los cuales pueden ser mono-, di-, o poli-insaturados, aunque son menos preferidos los compuestos di-insaturados y particularmente, los poli-insaturados. Como se indicó antes, sin embargo, los alquenos son preferiblemente de C_3 - C_6 . El procedimiento es particularmente ventajoso para la oligomerización de propeno y butenos, y se pueden usar para la oligomerización de un único alqueno, o una mezcla de alquenos, del mismo o diferente número de carbono. Si se desea, el alqueno se puede diluir, por ejemplo, en un hidrocarburo saturado de bajo peso molecular, y es preferiblemente mono-insaturado.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente a presiones superiores a la atmosférica, por ejemplo, a presiones de hasta 100 bares (10^7 Pa).

Esta invención se puede usar en la práctica de cualquier procedimiento de conversión de hidrocarburo convencional, el cual se lleva a cabo sobre un catalizador ácido y en particular, sobre un catalizador de ácido fosfórico sólido. Dichos procedimientos incluyen, sin limitación, la oligomerización de olefinas o la alquilación de compuestos aromáticos con olefinas. Ejemplos específicos de dichos procedimientos incluyen la oligomerización de olefinas de C_3 - C_6 en líquidos que son útiles, tales como gasolina, queroseno o cargas de mezclas destiladas; y la preparación de mezcla olefínica de C_6 - C_{15} , que es útil como carga de alimentación química para la producción de disolventes isoparafínicos, alcoholes, aldehídos y ácidos. También incluyen, la preparación de etilbenceno por alquilación de benceno con etileno, la síntesis de cumeno y/o p-diisopropilbenceno por alquilación de benceno o cumeno con propeno, y la preparación de alquilbenceno o alquilfenoles por alquilación de benceno o fenol con olefinas de C_6 - C_{20} .

El uso de un fluido de partida no es esencial. Particularmente en reactores tubulares, que proporcionan la posibilidad de calentar el lecho catalítico a través de un medio de transferencia de calor por el lado de la carcasa del reactor, esta etapa puede ser prescindible. Por tanto, el lecho se puede calentar colocando un medio calentador alrededor de los tubos que contienen el catalizador, y cuando se alcanza la temperatura deseada, se puede introducir una alimentación normal.

La alimentación de partida comprende una olefina, opcionalmente un diluyente, y la apropiada cantidad de agua. Las proporciones relativas de los materiales en esta alimentación dependen de la naturaleza de la olefina y de las condiciones de oligomerización. Las reacciones son fuertemente exotérmicas, y consecuentemente se usa generalmente un diluyente, tal como un hidrocarburo parafínico o un hidrocarburo olefínico pesado. Por ejemplo, cuando la alimentación consiste en olefinas de C_3 y el catalizador, es un catalizador de ácido fosfórico sólido, los autores de esta invención prefieren (especialmente cuando se usa un reactor tubular) que la alimentación contenga de 30% a 60%, más preferiblemente de 40% a 50%, lo más preferible de 48% a 52% en peso de olefinas, siendo el equilibrio un diluyente hidrocarbonado parafínico u olefínico pesado, tal como una corriente parafínica de refinería de C_3 - C_5 . Cuando se emplean reactores de cámara, los autores de esta invención prefieren usar alimentaciones con menor fuerza olefínica, tales como de 20% a 40%, preferiblemente de 25% a 35% en peso de olefinas. Dichas alimentaciones pueden estar fácilmente disponibles, como las que se obtienen de una unidad de craqueo catalítico. Su contenido de olefina se puede reducir si es necesario, mediante el reciclado de parafinas sin reaccionar o corrientes poco olefínicas que se encuentran en otro lugar, o que se recuperan del efluente del reactor. Si se va a oligomerizar buteno, los autores de esta invención prefieren usar una alimentación que contenga de 50% a 70% de olefinas.

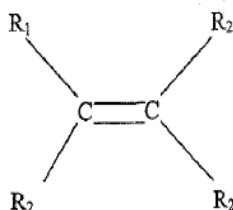
La fuerza olefínica preferida en la alimentación lo determina el grado de formación de depósitos de carbono sobre el catalizador, lo cual a su vez depende del compuesto exotérmico de la reacción de oligomerización. También hay un mínimo contenido de olefina requerido en la alimentación para evitar que la reacción cese. Este mínimo depende de la velocidad espacial, la temperatura, y la naturaleza del catalizador en el reactor.

Aunque el agua es un agente hidratante altamente satisfactorio, es relativamente insoluble en cargas de alimentación hidrocarbonadas típicas en condiciones de temperatura y presión ambientales. En consecuencia, frecuentemente no es conveniente incorporar suficiente agua a una carga de alimentación hidrocarbonada, para producir un nivel deseado de hidratación del catalizador. Sin embargo, los alcoholes alifáticos monohídricos que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, son habitualmente bastante solubles en cargas de alimentación hidrocarbonadas típicas. En consecuencia, estos alcoholes son muy convenientes para usar como agentes hidratantes. Una realización altamente preferida de la invención, implica el uso de una carga de alimentación hidrocarbonada, en la que el agente hidratante comprende una mezcla de agua y al menos un alcohol, que se selecciona del grupo que consiste en alcoholes alifáticos monohídricos que contienen de 2 a 12 átomos de carbono. Dicha carga de alimentación se prepara convenientemente, añadiendo uno o más alcoholes a los componentes hidrocarbonados de la carga de alimentación que contienen agua, y en los que la cantidad de agua es insuficiente para proporcionar el nivel deseado de hidratación del catalizador.

En un aspecto, el procedimiento de la invención se puede usar en consonancia con la conversión química de cualquier alimentación hidrocarbonada, que se lleva a cabo sobre un lecho fijo de catalizador de ácido fosfórico sólido. Dichas conversiones químicas incluyen, sin limitación, reacciones de oligomerización de olefinas y la

alquilación de compuestos aromáticos con agentes alquilantes olefínicos. Las olefinas adecuadas para usar en dicho procedimiento incluyen, sin limitación, olefinas cíclicas, olefinas cíclicas sustituidas, y olefinas de Fórmula I, en la que R_1 es grupo hidrocarbilo, y cada R_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbonados. Preferiblemente, R_1 es un grupo alquilo, y cada R_2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos alquilo.

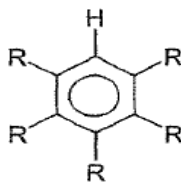
Fórmula I



Ejemplos de olefinas cíclicas y de olefinas cíclicas sustituidas adecuadas, incluyen, sin limitación, ciclopenteno, 1-metilciclopenteno y ciclohexano. Ejemplos de olefinas del tipo de Fórmula I adecuadas incluyen, sin limitación, propeno, 2-metilpropeno, 1-buteno, 2 buteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-etil-1-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, y 3-hexeno. Olefinas adecuadas contienen deseablemente de 3 a 12 átomos de carbono, las olefinas preferidas contienen de 3 a 6 átomos de carbono, y las olefinas altamente preferidas contienen de 3 a 4 átomos de carbono. También puede estar presente etileno, en menor o mayor cantidad.

Los materiales obtenidos a partir del procedimiento de la presente invención para la oligomerización de olefinas, son generalmente una mezcla de oligómeros olefínicos deseados, olefinas sin reaccionar, diluyente (si se usa alguno), agua y otras impurezas. Los materiales por tanto se separan, generalmente por destilación fraccionada principalmente en los oligómeros olefínicos, las olefinas sin reaccionar, y si está presente, el diluyente. Las olefinas sin reaccionar y los diluyentes se pueden reciclar al reactor de oligomerización. Los oligómeros olefínicos se pueden luego purificar, como se requiera para usar en reacciones posteriores. Por ejemplo, los oligómeros pueden contener cantidades traza de azufre, lo cual puede dañar el catalizador de hidroformilación. En consecuencia, si las olefinas son para usar como una alimentación para la hidroformilación, la alimentación puede necesitar ser desulfurizada. Similarmente, los oligómeros olefínicos pueden contener cantidades traza de cloro, lo cual puede también ser dañino para catalizadores de hidroformilación y puede ser necesaria su retirada. Si el catalizador de hidroformilación no resulta dañado por azufre o cloro, en la etapa subsiguiente de hidrogenación para producir los derivados de alcohol puede resultar dañado por estos compuestos, por tanto es preferible retirar azufre y cloro, lo más preferible a niveles muy bajos. Asimismo, los oligómeros olefínicos propiamente dichos, son frecuentemente mezclas de oligómeros de distinto número de carbono. Por ejemplo, la oligomerización de una mezcla de propileno, buteno y amileno, puede dar como resultado una mezcla de oligómeros de C_6 a C_{13} , y a continuación esta mezcla se puede separar por destilación fraccionada para obtener el oligómero o las mezclas de oligómeros deseadas para un fin particular.

El procedimiento de esta invención se puede usar en consonancia con la alquilación de un compuesto aromático con un agente alquilante olefínico, los compuestos aromáticos adecuados incluyen todos los compuestos orgánicos de 6 a 20 átomos de carbono, que contienen funcionalidad aromática y pueden ser alquilados por una olefina en presencia de un catalizador ácido, tal como un catalizador de ácido fosfórico sólido. Dichos materiales incluyen, tanto compuestos aromáticos como compuestos aromáticos sustituidos que llevan uno o más sustituyentes. Los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos aromáticos sustituidos que contienen de 6 a 10 átomos de carbono son particularmente adecuados. Además, se pueden usar mezclas de dichos materiales como un sustrato. Ejemplos de dichos materiales incluyen compuestos de Fórmula II, que contienen de 6 a 20 átomos de carbono, en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbilo. Sin embargo, los compuestos aromáticos preferidos son hidrocarburos que contienen de 6 a 10 átomos de carbono y son de Fórmula II, en la que cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo de 1 a 3 átomos de carbono. Benceno y tolueno son particularmente preferidos.

Formula II

Los compuestos aromáticos para usar como sustratos de alquilación en la práctica de esta invención, se pueden obtener de cualquier fuente deseada. Sin embargo, en una refinería de petróleo, unidades de craqueo catalítico, hidrorrefinadores, reformadores y unidades de isomerización, son fuentes convenientes de compuestos aromáticos. Por ejemplo, se puede usar un reformado ligero, y un material típico de este tipo tiene un contenido total de compuestos aromáticos de aproximadamente 35% en volumen, y contiene aproximadamente 10% en volumen de benceno. Para la eficacia de procesamiento, con frecuencia se prefieren las alimentaciones aromáticas de mayor pureza debido a los reciclos usados típicamente en el procedimiento.

En una realización altamente preferida, el procedimiento de esta invención se puede usar en consonancia con la conversión de una mezcla de olefinas de C_3 a C_4 en fluido base de mezcla de gasolina por oligomerización. En dicha realización, la carga de alimentación comprende al menos aproximadamente 25% en volumen de olefinas. Una típica carga de alimentación que contiene olefina en una unidad de polimerización para conversión a oligómeros en el intervalo de ebullición de la gasolina, comprende una mezcla de propano, butano, 1-metilpropano, propeno, 1-buteno, 2-buteno y 1-metilpropeno, en la que la concentración de olefina está en el intervalo de aproximadamente 35% aproximadamente 60% en volumen. Etileno y etano también pueden estar presentes, aunque típicamente en cantidades menores. Sin embargo, se apreciará que la carga de alimentación que contiene olefina puede tener una variedad de otras composiciones que incluyen, sin limitación, otras olefinas y otras mezclas de olefinas, otros diluyentes y la presencia de una cantidad menor de compuestos aromáticos. Además, se pueden usar las concentraciones de olefinas que estén fuera de este intervalo.

En una realización más la presente invención se usa para la oligomerización de olefinas, tales como etileno, propileno, butenos y amilenos, para producir olefinas de C_6 a C_{13} , que se pueden usar como alimentaciones para las reacciones de hidroformilación para la producción de aldehídos y alcoholes. Los aldehídos se pueden luego oxidar para producir ácidos, o hidrogenar para producir alcoholes. Los alcoholes se pueden luego usar en la producción de ésteres sintéticos, tales como ésteres plastificantes o lubricantes sintéticos, o en la producción de tensioactivos. Las olefinas se pueden hidroformilar usando la tecnología de hidroformilación catalizada por rodio a baja presión o tecnología de hidroformilación a alta presión, que es típicamente catalizada por cobalto, aunque también se usa rodio. La presente invención es particularmente útil en la producción de cargas de alimentación que son hidroformiladas de la manera descrita en la solicitud de patente de EE.UU. pendiente 60/530805 de los autores de esta invención, admitida a trámite el 18 de diciembre de 2003 (referencia de solicitante 2003B137/PM2003-121/HA5). Cuando los aldehídos producidos por este método son hidrogenados, esto se puede lograr fácilmente por el método descrito en la solicitud de patente de EE.UU. pendiente 60/530804 de los autores de esta invención, admitida a trámite el 18 de diciembre de 2003 (referencia de solicitante 2003B138/PM2003-120/HA2).

En otra realización altamente preferida, el procedimiento de esta invención se puede usar en consonancia con la conversión de una carga de alimentación, que comprende compuestos aromáticos de bajo peso molecular en combinación con olefinas de C_3 y C_4 , para producir un producto que está en el intervalo del punto de ebullición de la gasolina y útil como fluido base de mezcla de gasolina. Por ejemplo, la relación en moles de olefinas a compuestos aromáticos puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, y preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30. En dicha realización, los compuestos aromáticos de bajo peso molecular volátiles tales como benceno, que son indeseables como componentes de gasolina debido a consideraciones de toxicidad, se pueden convertir por alquilación en materiales menos volátiles que son componentes de gasolina altamente deseables. Por ejemplo, benceno y tolueno se pueden convertir en cumeno y cimeno, respectivamente, por monoalquilación con propeno.

En esos casos en los que la carga de alimentación que contiene, tanto olefinas como compuestos aromáticos, la alquilación de los compuestos aromáticos por la olefina u olefinas en la carga de alimentación puede competir con la oligomerización de olefinas. Como resultado, tanto oligómeros de olefinas como compuestos aromáticos alquilados, se obtendrán como productos y la relación de estos productos será en un función de la relación en moles de olefinas a compuestos aromáticos de la carga de alimentación. Por ejemplo, cuando la relación en moles de olefinas a compuestos aromáticos es de aproximadamente 1 a 4, 1 a 5, o incluso 1 a 8, ó 1 a 10, o superior, la formación de productos de la alquilación de los compuestos aromáticos puede predominar sobre la formación de productos de polimerización de olefinas. Sin embargo, cuando la relación en moles de olefinas a compuestos aromáticos es aproximadamente 1 o superior, predominará típicamente la formación de polímeros olefinicos. Dichas reacciones de alquilación se pueden realizar en la fase líquida o en la fase de vapor, aunque la fase de vapor se prefiere típicamente cuando se usa catalizador de ácido fosfórico sólido. Cuando se alquila con etileno, y el etileno se puede alimentar de forma concentrada o diluida, incluso bajar hasta el 5% en el gas de alimentación de etileno, las

condiciones pueden ser aproximadamente 300°C y 40-65 bares, y con relaciones de etileno a compuestos aromáticos de 0,1 a 1. Con otros catalizadores, y típicamente cuando se desean polialquilbencenos, las condiciones pueden ser aproximadamente 15-20 bares, y las temperaturas de 420-430°C. Cuando se alquila con propileno, las condiciones típicas pueden ser aproximadamente 200-250°C y 15-35 bares. Usando zeolitas, la alquilación se puede realizar a velocidades espaciales horarias en peso que varían de 1 a 10, en la fase líquida. Cuando se usa etileno, las temperaturas preferidas son por tanto 180°C a 250°C. Cuando se usa propileno, las temperaturas preferidas son 110°C a 160°C. En ambos casos, puede preferirse la inyección por etapas de la alimentación de olefina para un mejor control de temperatura.

El procedimiento de conversión de hidrocarburos de esa invención, se lleva a cabo preferiblemente en un lecho fijo. La reacción se puede realizar en un reactor de cámara o en uno tubular. En un reactor tubular, el catalizador se encuentra dentro de una multiplicidad de tubos que están rodeados por un medio refrigerante circulante. Estos tubos tienen típicamente un diámetro medio interno de aproximadamente 5 cm a aproximadamente 15 cm, aunque también se pueden usar tubos de otros diámetros. Un reactor tubular es con frecuencia preferible a un reactor de cámara, porque permite un control más estrecho de la temperatura de reacción y se puede construir fácilmente para operaciones a alta presión. Habitualmente se usan una pluralidad de reactores. Por ejemplo, una unidad de oligomerización de olefinas que emplea reactores tubulares, puede tener tanto como ocho o más reactores. La temperatura en los reactores tubulares se controla típicamente por generación de corrientes alrededor de los tubos del reactor. Manojos de varios tubos pueden estar unidos por el lado de la carcasa al mismo tambor de corriente único.

En un reactor de cámara, se incorporan dos o más lechos catalíticos en un solo recipiente con diámetro dentro del intervalo, pero no excesivamente, 1,5 m a 2,5 m. La subida de temperatura a lo largo de cada lecho, debida a la reacción, se baja antes del siguiente lecho con una corriente refrigerante externa. Esta corriente refrigerante es por lo general, predominantemente material hidrocarbonado saturado y con frecuencia es el producto LPG destilado en la primera torre de fraccionamiento aguas abajo de los reactores en el procedimiento, o un condensado de vapor de un tambor de evaporación localizado en una posición similar. Cuando se usa un reactor de cámara, el calor producido por las reacciones de conversión olefinicas exotérmicas se puede controlar, usando un hidrocarburo de baja reactividad como reciclo del efluente del reactor a la carga de alimentación del reactor y/o como un refrigerante entre múltiples lechos catalíticos dentro del reactor.

Otras corrientes de reciclo también se pueden reciclar al reactor, para efectuar la dilución o para modificar las especificaciones técnicas del producto. Por ejemplo, en un reactor alimentado con propileno, las corrientes de olefinas de C₆, C₉ ó C₁₂, fraccionadas aguas abajo de los reactores, se pueden reciclar al reactor para modificar la distribución de las especificaciones técnicas del producto. Las corrientes de subproductos de números de carbono distintos a los mencionados antes, tales como mezclas de C₇₋₈ ó C₁₀₋₁₁, también se pueden reciclar para reducir su producción, si es posible incluso reciclar hasta su total extinción. La alimentación a los reactores, también se pueden diluir con dichas corrientes de reciclo.

La operación de la presente invención con respecto a la oligomerización de olefinas, se ilustra mediante la Figura 1 anexa, en la que (1) denota un tambor o torre de lavado alcalino al que la alimentación de olefinas (11) se alimenta como disolución cáustica de nueva aportación (12). La disolución cáustica agotada (13) se retira de la operación de lavado alcalino. A continuación, el producto del lavado alcalino se lleva típicamente a la temperatura deseada y se envía a un lavado con agua (que puede ser ligeramente ácido) a (2), donde se introduce el agua (14). La corriente olefinica que contiene agua pasa a continuación a un tambor de sedimentación (3) en el que se separa el agua (15). Parte de esta agua puede reciclarse al lavado con agua (2). A continuación, la corriente olefinica pasa a un coalescedor (4) donde también se retiran las gotas de agua más pequeñas (16) y luego al reactor (5). Se proporciona un analizador en línea (7) para determinar la composición de la alimentación y enviar una señal que altere el nivel de hidratación según se requiera, preferiblemente alterando la temperatura del lavado con agua realizado en (2). Tras la reacción, el producto pasa a una torre estabilizadora (6) donde el oligómero de olefina se separa en forma de productos depositados en el fondo (19) y los compuestos volátiles se evaporan por la parte superior como (17). Estos compuestos volátiles se pueden reciclar parcialmente como se muestra en (18).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la conversión de olefinas, en el que la reacción de conversión comprende la oligomerización de olefinas o la alquilación de compuestos aromáticos o fenólicos con olefinas en un reactor, el que además comprende pasar continuamente una alimentación que comprende una olefina y agua a través de un lecho catalítico en condiciones de conversión para formar un producto de conversión, controlando automáticamente el contenido en agua de la alimentación según un análisis de la composición de la alimentación de reacción, y en el que el catalizador comprende un catalizador de zeolita.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agua se introduce en la alimentación por medio de un lavado con agua.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que se proporcionan uno o más coalescedores aguas abajo del lavado con agua.
- 15 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido en agua de la alimentación se controla automáticamente dependiendo de los resultados de los análisis mediante uno o más de (a) introducir agua en la alimentación, (b) secar la alimentación y (c) en el caso donde se usa un lavado con agua, ajustar la temperatura del lavado con agua.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se proporciona un analizador en línea para determinar la composición de la alimentación tal y como se alimenta al reactor.
- 20 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el análisis de la alimentación del reactor también incluye una medición de la concentración de los componentes oxigenados.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido en agua de la alimentación se controla para que sea mayor durante la fase inicial del procedimiento que en la última fase del procedimiento.
- 25 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los productos de conversión se separan de las olefinas sin reaccionar y diluyente (si lo hay).
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que las olefinas sin reaccionar y/o diluyente (si lo hay) se reciclan al reactor.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la conversión se realiza en un reactor tubular.
- 30 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la conversión se realiza en un reactor de cámara.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la conversión es oligomerización.
- 35 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el producto de conversión comprende olefinas de C₅ a C₂₀ en el intervalo de ebullición de 30°C a 310°C.
14. El procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, que comprende la oligomerización de una mezcla de olefinas de C₃ a C₄.
15. El procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, que comprende la oligomerización de etileno, propileno, butenos y/o amilenos para producir olefinas de C₆ a C₁₅.
- 40 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que los productos de conversión se purifican para usar en subsiguientes reacciones.
17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que los productos de conversión se desulfurizan.
18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la conversión es alquilación.
19. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de la conversión es de 110°C a 310°C.