

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 270**

51 Int. Cl.:
C10G 11/05 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07787528 .4**
96 Fecha de presentación: **13.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2059577**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **PRODUCCIÓN DE OLEFINAS.**

30 Prioridad:
26.07.2006 EP 06117863

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
ZONE INDUSTRIELLE C
7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:
**DATH, Jean-Pierre y
VERMEIREN, Walter**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 270 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de olefinas

La presente invención se refiere a un procedimiento para convertir una materia prima de hidrocarburo que contiene parafina para producir un efluente que contiene olefinas ligeras, en particular propileno.

5 Existe una creciente demanda de olefinas ligeras, por ejemplo etileno y propileno, en la industria petroquímica, en particular para la producción de polímeros, en particular polietileno y polipropileno. En concreto, el propileno se ha convertido en un producto cada vez más valioso y, en consecuencia, ha habido una necesidad de la conversión de varias materias primas de hidrocarburo para producir propileno.

10 Desde hace varios años se conoce la conversión de parafinas en olefinas ligeras, en la que el efluente contiene etileno y propileno. Convencionalmente, las parafinas se someten a craqueo térmico a temperaturas altas (superiores a 750 °C) en presencia de vapor. El producto primario en el efluente es etileno y el producto secundario importante es propileno, seguido de hidrocarburos más pesados que son muy ricos en productos multiinsaturados, tales como dienos. No es posible alterar el procedimiento de craqueo por vapor con el fin de obtener propileno como producto principal. Además, los cortes ricos en dieno más pesados tienen que tratarse para su valorización adicional.

15 El documento EP 0920911 A1 describe un procedimiento para convertir olefinas en olefinas ligeras.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para convertir una materia prima de hidrocarburo que contiene parafina para producir un efluente que contiene olefinas ligeras, en particular propileno.

20 Es otro objeto de la invención proporcionar un procedimiento para producir propileno con un rendimiento y pureza propileno elevados.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar dicho procedimiento, que puede producir efluentes de olefina a partir de los que se puede cortar fácilmente propileno.

25 Es otro objeto más de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir un efluente que contiene olefinas ligeras, en particular propileno, que tiene una conversión estable y una distribución estable del producto en el tiempo.

La presente invención proporciona a un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones.

El procedimiento comprende además la etapa de formar la materia prima de hidrocarburo añadiendo al menos una parafina C₆₊, preferentemente lineal, a un corte de materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊.

Más preferentemente, la al menos una parafina C₆₊ comprende al menos una parafina lineal C₆₋₂₀.

30 La materia prima de hidrocarburo comprende de 1 a 80 % en peso de la al menos una parafina lineal C₆₊ y de 20 a 99 % en peso del corte de la materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊.

35 Preferentemente, la materia prima de hidrocarburo comprende al menos una olefina C₄₊. El corte de materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊, comprende una mezcla de cortes C4 (como los C4 brutos hidrogenados refinado U y refinado II) y cortes de gasolina craqueada que se originan en una unidad de FCC, coquefacción o de visoreducción.

Preferentemente, el silicato cristalino es un silicato cristalino de tipo MFI que tiene una proporción atómica de silicio/aluminio de 120 a 1000.

Preferentemente, el catalizador de silicato cristalino de tipo MFI comprende silicalita.

40 Preferentemente, la materia prima de hidrocarburo se pasa por el silicato cristalino a una temperatura de entrada en el reactor de 500 a 600 °C, más preferentemente de 550 a 600 °C, más preferentemente a aproximadamente 575 °C.

Preferentemente, la materia prima de hidrocarburo se pasa por el silicato cristalino a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 5 a 30 h⁻¹, más preferentemente de 5 a 15 h⁻¹.

Preferentemente, la materia prima de hidrocarburo se pasa por el silicato cristalino a una presión de 0 a 2 bares, más preferentemente de 1 a 2 bares, más preferentemente de aproximadamente 1,5 bares.

45 Por tanto, la presente invención puede proporcionar un procedimiento en el que corrientes que contiene parafina (productos) de plantas de refinería y petroquímicas se convierten de forma selectiva, no solo en olefinas ligeras, sino particularmente en propileno. Las corrientes pueden contener olefinas que también se convierten en olefinas ligeras, tales como propileno. Las parafinas lineales de C₅ a C₂₀, en particular de C₆₊, se convierten particularmente en olefinas ligeras, tales como propileno.

Los diversos aspectos de las realizaciones de la presente invención se describirán a continuación con mayor detalle, solo a modo de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

5 Las Figuras 1 y 2 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 1) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 2) para el Ejemplo 1 de la invención.

Las Figuras 3 y 4 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 3) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 4) para el Ejemplo 2 de la invención.

10 La Figura 5 muestra la relación entre la conversión de las parafinas con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 2 de la invención.

Las Figuras 6 y 7 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 6) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 7) para el Ejemplo 3 de la invención.

15 La Figura 8 muestra la relación entre la conversión de las parafinas con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 3 de la invención.

Las Figuras 9 y 10 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 9) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 10) para el Ejemplo 4 de la invención.

20 La Figura 11 muestra la relación entre la conversión de la parafina cyC6 con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 4 de la invención.

Las Figuras 12 y 13 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 12) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 13) para el Ejemplo 5 de la invención.

25 La Figura 14 muestra la relación entre la conversión de la parafina n-C8 con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 5 de la invención.

Las Figuras 15 y 16 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 15) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 16) para el Ejemplo 6 de la invención.

30 La Figura 17 muestra la relación entre la conversión de la parafina n-C7 con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 6 de la invención.

Las Figuras 18 y 19 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 18) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 19) para el Ejemplo 7 de la invención.

35 La Figura 20 muestra la relación entre la conversión de las parafinas con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 7 de la invención.

Las Figuras 21 y 22 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 21) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 22) para el Ejemplo 8 de la invención.

40 La Figura 23 muestra la relación entre la conversión de la parafina n-C10 con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 8 de la invención.

Las Figuras 24 y 25 muestran la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) (Figura 24) y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) (Figura 25) para el Ejemplo 9 de la invención.

45 La Figura 26 muestra la relación entre la conversión de las n-parafinas con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 9 de la invención.

La Figura 27 muestra la relación entre la conversión de las iso-parafinas con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo 9 de la invención; y

La Figura 28 muestra la relación entre las olefinas en el efluente y la pureza del propileno con respecto al tiempo en la corriente (TEC) para el Ejemplo Comparativo 1.

50 De acuerdo con la presente invención, se consigue la conversión catalítica de una materia prima que contiene

parafina en un efluente que contiene olefinas ligeras, en particular etileno y propileno, y, de forma selectiva, en propileno. El procedimiento comprende pasar una materia prima de hidrocarburo que contiene al menos un 25 % en peso de parafinas C₅₊ a través de un reactor que contiene un catalizador de silicato cristalino para producir un efluente que incluye propileno. La materia prima que contiene parafina puede comprender una corriente que ha derivado de una planta de refinación o petroquímica. Como alternativa, se puede haber formado combinando al menos dos de dichas corrientes, opcionalmente con una corriente adicional de una o más parafinas. Por tanto, el procedimiento puede comprender además la etapa de formar la materia prima de hidrocarburo añadiendo al menos un corte de materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊. La al menos una parafina C₆₊ puede comprender una parafina C₆₋₂₀. La parafina añadida es lineal. La materia prima de hidrocarburo comprende de 1 a 80 % en peso de la al menos una parafina C₆₊ y de 20 a 99 % en peso del corte de la materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊, como se define en las reivindicaciones.

La materia prima puede comprender una única corriente de refinación que incluye una mezcla de parafinas, incluyendo parafinas lineales e isoparafinas y cicloparafinas. En el procedimiento de la invención, las parafinas lineales se convierten parcialmente en olefinas, mientras que las isoparafinas y las cicloparafinas se convierten menos, o incluso no se convierten sustancialmente, en caso de múltiples parafinas ramificadas. Esto proporciona un procedimiento en el que el contenido de parafina del efluente es relativamente más rico en isoparafinas que la materia prima, en el que el efluente puede ser adecuado para usar como materia prima para un posterior procedimiento de craqueo por vapor o usarse como una materia prima de mezcla para la producción de gasolina o queroseno.

La materia prima de hidrocarburo puede contener al menos una olefina C₄₊, además de las parafinas. Estas olefinas también se convierten en olefinas ligeras, tales como propileno. Esto puede mejorar adicionalmente el equilibrio térmico del reactor, en comparación con el craqueo de las parafinas solas.

En una realización específica, la materia prima comprende de 55 a 60 % en peso de parafinas para, respectivamente, de 45 a 40 % en peso de olefinas. En dichas parafinas, hay de 55 a 60 % en peso de C₅, en dichas olefinas hay de 20 a 30 % en peso de C₅. En otra realización específica, la materia prima comprende de 73 a 80 % en peso de parafinas para, respectivamente, de 27 a 20 % en peso de olefinas. En dichas parafinas, hay C₅, de modo que la cantidad de C₅ en la materia prima completa (parafinas + olefinas) es al menos 25 %. En dichas olefinas hay de 12 a 18 % en peso de C₅. En otra realización específica, la materia prima comprende de 60 a 65 % en peso de parafinas para, respectivamente, de 40 a 35 % en peso de olefinas. En dichas parafinas, hay de 45 a 55 % en peso de C₅, en dichas olefinas hay de 20 a 35 % en peso de C₅. En otra realización específica, la materia prima comprende, siendo el total 100 % en peso, de 60 a 70 % de parafinas (que comprende al menos 42 % de C₅), de 20 a 30 % de olefinas y de 5 a 10 % de aromáticos. De acuerdo con el procedimiento preferido de la invención, las materias primas de hidrocarburo se convierten de forma selectiva en presencia de un catalizador de silicato cristalino de tipo MFI o de tipo MEL, tal como silicalita, de forma que se produce propileno en el efluente resultante. El catalizador y las condiciones del procedimiento se seleccionan de modo que el procedimiento tenga un rendimiento concreto de propileno en el efluente.

El catalizador comprende un silicato cristalino de la familia de MFI o de MEL, que puede ser un ZSM, una silicalita o cualquier otro silicato de dicha familia. La designación con tres letras "MFI" o "MEL" representa un tipo de estructura de silicato cristalino tal como ha establecido la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas. Ejemplos de silicatos de MFI son ZSM-5 y silicalita. Ejemplos de silicatos de MEL son ZSM-11.

Los silicatos cristalinos preferidos tienen poros o canales definidos por diez anillos de oxígeno y una proporción atómica de silicio/aluminio elevada.

Los silicatos cristalinos son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos basados en una estructura tetraedros XO₄ unidos entre sí compartiendo iones de oxígeno, en la que X puede ser trivalente (p. ej., Al, B, ...) o tetravalente (p. ej., Ge, Si, ...). La estructura de cristal de un silicato cristalino está definida por el orden específico en el que una red de unidades tetraédricas están unidas entre sí. El tamaño de las aberturas porosas de silicato cristalino se determina con el número de unidades tetraédricas o, como alternativa, átomos de oxígeno, requeridos para formar los poros y la naturaleza de los cationes que están presentes en los poros. Poseen una combinación única de las propiedades siguientes: alta área de superficie interna; poros uniformes con uno o más tamaños pequeños; intercambiabilidad de iones, buena estabilidad térmica y capacidad para adsorber compuestos orgánicos. Dado que los poros de estos silicatos cristalinos son de tamaño similar al de muchas moléculas orgánicas de interés práctico, controlan la entrada y salida de reactivos y productos, que tiene como resultado una selectividad concreta en las reacciones catalíticas. Los silicatos cristalinos con la estructura MFI poseen un sistema de poros de intersección bidireccional con los siguientes diámetros de poro. Un canal directo a lo largo [010]: 0,53-0,56nm y un canal sinusoidal a lo largo [100]: 0,51-0,55 nm.

El catalizador de silicato cristalino tiene propiedades estructurales y químicas, y se usa en condiciones de reacción concretas, de modo que la conversión catalítica para formar olefinas ligeras, en concreto propileno, procede con facilidad.

Preferentemente, el catalizador tiene una proporción atómica silicio/aluminio elevada, de modo que el catalizador

tiene una acidez relativamente baja. En la presente memoria descriptiva, con la expresión "proporción atómica silicio/aluminio" se pretende decir la proporción atómica Si/Al del material global, que se puede determinar mediante análisis químico. En particular, para los materiales de silicato cristalino, las proporciones Si/Al indicadas no solo se aplican a la estructura de Si/Al del silicato cristalino, sino también al material completo.

- 5 Se pueden producir vías de reacción diferentes en el catalizador. Las reacciones de transferencia de hidrógeno están directamente relacionadas con la fuerza y la densidad de los sitios ácidos sobre el catalizador y dichas reacciones se suprimen, preferentemente, mediante el uso de proporciones Si/Al elevadas, de modo que se evita la formación de coque durante el procedimiento de conversión, de modo que se incrementa la estabilidad del catalizador. Además, se ha descubierto que el uso de proporciones atómicas elevadas de Si/Al aumentan la selectividad de propileno del catalizador, es decir, reducen la cantidad de propano producido y/o incrementan la proporción de propileno/etileno. Esto aumenta la pureza del propileno resultante.

10 El catalizador de silicato cristalino tiene una proporción atómica silicio/aluminio elevada, de 120 a 1000, más preferentemente de 180 a 500, de modo que el catalizador tiene una acidez relativamente baja. Las reacciones de transferencia de hidrógeno están directamente relacionadas con la fuerza y la densidad de los sitios ácidos sobre el catalizador y dichas reacciones se suprimen, preferentemente, para evitar la formación progresiva de coque, que, a su vez, disminuirían de otro modo la estabilidad del catalizador. Dichas reacciones de transferencia de hidrógeno tienden a producir saturados, tal como dienos y cicloolefinas intermedias inestables y aromáticos, ninguno de los cuales favorece la conversión en olefinas ligeras. Las cicloolefinas son precursores de aromáticos y moléculas de tipo coque, especialmente en presencia de ácidos sólidos, es decir un catalizador sólido ácido. La acidez del catalizador se puede determinar mediante la cantidad de amoniaco residual en el catalizador tras el contacto del catalizador con amoniaco que se adsorbe en los sitios ácidos en el catalizador con la posterior desorción de amoniaco a temperatura elevada medida mediante análisis termogravimétrico diferencial.

15 Con dicha proporción de silicio/aluminio alta en el catalizador de silicato cristalino se puede conseguir una conversión estable de la materia prima de hidrocarburo, con un rendimiento alto en propileno de 8 a 50 %, más preferentemente de 12 a 35 %. La selectividad de propileno es tal que en el efluente, la proporción en peso de propileno/etileno es, normalmente, de 2 a 5 y/o la proporción en peso de propileno/propano es, normalmente, de 5 a 30. Dichas proporciones altas de silicio/aluminio en el catalizador reduce la acidez de catalizador, de modo que también aumenta la estabilidad del catalizador. El catalizador MFI o MEL que tiene una proporción atómica silicio/aluminio alta para usar en el procedimiento de conversión catalítica de la presente invención se puede fabricar eliminando el aluminio de un silicato cristalino disponible comercialmente. Una silicalita típica disponible comercialmente tiene una proporción atómica de silicio/aluminio de aproximadamente 120. El silicato cristalino de MFI o MEL puede modificarse mediante un procedimiento de vapor que reduce el aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino y convierte los átomos de aluminio en aluminio octaédrico en forma de alúmina amorfa. Aunque en la etapa de vapor, los átomos de aluminio se eliminan químicamente de la estructura de silicato cristalino para formar partículas de alúmina, dichas partículas producen obstrucción parcial de los poros o canales en la estructura. Esto inhibe los procedimientos de conversión de la presente invención. De acuerdo con esto, tras la etapa de vapor, el silicato cristalino se somete a una etapa de extracción en la que la alúmina amorfa se elimina de los poros y el volumen del microporo se recupera, al menos parcialmente. La eliminación física, mediante una etapa de lixiviado, de la alúmina amorfa de los poros mediante la formación de un complejo de agua-aluminio soluble da el efecto global de desaluminación del silicato cristalino de MFI o MEL. De este modo, eliminando el aluminio de la estructura de silicato cristalino de MFI o MEL y, después, eliminando la alúmina formada a parte de la misma de los poros, el procedimiento está dirigido a alcanzar una desaluminación sustancialmente homogénea a lo largo de todas las superficies del poro del catalizador. Esto reduce la acidez del catalizador y, de este modo, reduce la aparición de reacciones de transferencia de hidrógeno en el procedimiento de conversión. La reducción de la acidez se produce, idealmente, sustancialmente homogéneamente en los poros definidos en la estructura de silicato cristalino. Esto es porque en el procedimiento de conversión de hidrocarburo, la especie de hidrocarburo puede entrar profundamente en los poros. De acuerdo con esto, la reducción de la acidez y, por tanto, la reducción de las reacciones de transferencia de hidrógeno que mejoraría la estabilidad del catalizador MFI o MEL se persiguen a lo largo de toda la estructura del poro en la estructura. La proporción de silicio/aluminio de la estructura puede aumentarse mediante este procedimiento hasta un valor de 150 a 500.

20 El catalizador de silicato cristalino MFI o MEL se puede mezclar con un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico, y conformarse en una forma deseada, por ejemplo pastillas extruidas. El aglutinante se selecciona de modo que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento de fabricación del catalizador y en el posterior procedimiento de conversión catalítica. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado de arcillas, sílice, óxidos metálicos tales como ZrO_2 y/o metales, o geles, incluidas mezclas de sílice u óxidos metálicos. El aglutinante está, preferentemente, libre de alúmina. No obstante, se puede usar el aluminio en ciertos compuestos químicos, como en AlPO_4 , ya que este último es bastante inerte y no de naturaleza ácida. Si el aglutinante, que se usa junto con el silicato cristalino, es, en sí mismo, catalíticamente activo, lo que puede alterar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Los materiales inactivos para el aglutinante pueden servir adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión, de modo que los productos se puedan obtener económicamente y en orden sin emplear otros medios para controlar la velocidad de la reacción. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia a la trituración. Esto es porque, con el uso comercial, es deseable prevenir la degradación del catalizador en materiales de tipo polvo. Estos aglutinantes de

arcilla u óxido normalmente se han empleado únicamente con el fin de mejorar la resistencia a la trituración del catalizador. Un aglutinante particularmente preferido para el catalizador de la presente invención comprende sílice.

5 Las proporciones relativas del material de silicato cristalino finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglutinante pueden variar considerablemente. Normalmente, el contenido en aglutinante varía de 5 a 95 % en peso, más normalmente del 20 al 50 % en peso, en base al peso del catalizador compuesto. Dicha mezcla de silicato cristalino y aglutinante de óxido inorgánico se denomina silicato cristalino formulado.

Al mezclar el catalizador con un aglutinante, el catalizador se puede formular en pastillas, extruir en otras formas o formar en un polvo liofilizado.

10 Normalmente, el aglutinante y el catalizador de silicato cristalino se mezclan mediante un procedimiento de extrusión. En dicho procedimiento, el aglutinante, por ejemplo, sílice, en forma de un gel, se mezcla con el material catalizador de silicato cristalino y la mezcla resultante se extruye en la forma deseada, por ejemplo pastillas. Después, el silicato cristalino formulado se calcina al aire o en un gas inerte, normalmente a una temperatura de 200 a 900 °C durante un periodo de 1 a 48 horas.

15 Preferentemente, el aglutinante no contiene ningún compuesto de aluminio, tal como alúmina. Esto es porque, como se ha mencionado anteriormente, el catalizador preferido tiene una proporción de silicio/aluminio seleccionada del silicato cristalino. La presencia de alúmina en el aglutinante da otro exceso de alúmina si la etapa de unión se realiza antes de la etapa de extracción de aluminio. Si el aglutinante que contiene aluminio se mezcla con el catalizador de silicato de cristalino tras la extracción de aluminio, esto realumina el catalizador. La presencia de aluminio en el aglutinante tendería a reducir la selectividad por el propileno del catalizador y a reducir la estabilidad del catalizador con el tiempo.

20 Además, la mezcla del catalizador con el aglutinante se puede llevar a cabo antes o después de cualquier etapa de vapor opcional.

25 Se ha descubierto que los diversos catalizadores preferidos exhiben una estabilidad elevada, en particular son capaces de dar un rendimiento de propileno estable en varios días, por ejemplo de hasta cinco días. Esto permite que el procedimiento de conversión catalítica se realice de forma continua en dos reactores de "balanceo" paralelos, en el que cuando un reactor está funcionando el otro reactor está realizando la regeneración del catalizador. El catalizador también se puede regenerar varias veces. El catalizador también es flexible en cuando a que se puede emplear para el craqueo de diversas materias primas, bien puras o mezclas, procedentes de diferentes fuentes en la planta de refinería de petróleo o petroquímica y que tiene diferentes composiciones.

30 En el procedimiento de conversión catalítica, las condiciones del procedimiento se seleccionan con el fin de proporcionar una selectividad alta por el propileno, una conversión estable en propileno con el tiempo y una distribución del producto estable en el efluente. Dichos objetivos se ven favorecidos por el uso de una densidad ácida baja en el catalizador (es decir, una proporción atómica de Si/Al alta) junto con una presión baja, una temperatura de entrada alta y un tiempo de contacto corto, todos estos parámetros del procedimiento están interrelacionados y proporcionan un efecto acumulado tiempo (p. ej., una presión mayor puede contrarrestarse o compensarse con una temperatura de entrada todavía mayor). Las condiciones del procedimiento se seleccionan de modo que no se favorezcan las reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que conduce a la formación de aromáticos y precursores de coque. Las condiciones de funcionamiento del procedimiento emplean una velocidad espacial alta, una presión baja y una temperatura de reacción alta.

35 La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) con respecto a la materia prima de hidrocarburo varía, preferentemente, de 5 a 30h⁻¹, más preferentemente de 5 a 15 h⁻¹. La materia prima de hidrocarburo que contiene parafina se introduce, preferentemente, a una presión de entrada total suficiente para transportar la materia prima por el reactor. Preferentemente, la presión absoluta total en el reactor varía de 0 a 2 bares. Preferentemente, la temperatura de entrada de la materia prima varía de 500 a 600 °C, más preferentemente de 550 a 600 °C, todavía más preferentemente de aproximadamente 575 °C.

40 El procedimiento de conversión catalítica se puede realizar en un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidificado. Un reactor de lecho fluidificado típico es uno del tipo de FCC usado para el craqueo catalítico de lecho fluidificado en la refinería de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es del tipo de reformación catalítica continua. Como se ha descrito anteriormente, el procedimiento se puede realizar de forma continua usando un par de reactores de lecho fijo de tipo "balanceo".

45 Dado que el catalizador exhibe una estabilidad alta para un periodo extendido, normalmente de al menos alrededor de cinco días, la frecuencia de regeneración del catalizador es baja. Más particularmente, el catalizador puede, en consecuencia, tener una vida que supere al año.

55 Las fracciones ligeras del efluente, es decir los cortes C₂ y C₃, pueden contener más del 90 % de olefinas (es decir, etileno y propileno). Dichos cortes son lo bastante puros como para constituir materias primas de olefina de grado químico. El rendimiento en propileno en dicho procedimiento puede variar de 8 a 50 %. Normalmente, la proporción en peso de propileno/etileno varía de 2 a 5, más normalmente de 2,5 a 4,0. Normalmente, la proporción en peso de

propileno/propano varía de 5 a 30, más normalmente de 8 a 20. Estas proporciones pueden ser mayores de lo que se puede obtener usando el procedimiento de craqueo químico conocido para producir olefinas a partir de las parafinas descritas en el presente documento.

5 La presente invención se describirá a continuación con mayor detalle por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 (P34-057) no conforme a la invención

En el ejemplo 1, se proporcionó a un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio un catalizador de silicato cristalino formulado del tipo MFI. El catalizador comprende silicalita, que tenía una proporción atómica de silicio/aluminio de 268 (0,168 % en peso de aluminio).

10 El catalizador era un catalizador de silicalita disponible en UOP (14/7499; UOP#62-1770) y estaba en forma trilobular. El catalizador formulado se trituró y las partículas de un tamaño de malla de 35 a 45 se conservaron para analizar.

15 El reactor a escala de laboratorio tenía un diámetro de 11 mm y se cargó con una carga de catalizador de aproximadamente 6,7 g. El reactor funcionó a una presión de salida de 1,5 bares. En el reactor se introdujo una materia prima de hidrocarburo que era un corte base de gasolina de C₅. La materia prima combinada contenía aproximadamente 58,9 % en peso de parafinas y 41,1 % en peso de olefinas y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C₅ 50,71 % en peso y n-C₅ 6,93 % en peso, y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C₅- 2,73 % en peso, t-2C₅- 16,19 % en peso, c-2c₅- 7,25 % en peso, 2Me2C₄-7,40 % en peso y cy-C₅- 2,68 % en peso. La LHSV fue de 9,45 h⁻¹. La temperatura de entrada en el reactor fue de 575 °C. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo. La relación entre las olefinas en el efluente y la pureza de las olefinas con respecto al tiempo en la corriente (TEC) se muestra en la Figura 1 y la relación entre el rendimiento en olefina y en base a las olefinas y el tiempo en la corriente (TEC) se muestra en la Figura 2. El rendimiento en base a la olefina se define como el rendimiento en base a la alimentación dividido por el contenido de olefina de la alimentación.

25 A partir de la Figura 1 se puede ver que el propileno comprendía aproximadamente 14-13 % en peso del efluente y la pureza de C₃ fue mayor que el 95 % de propileno. La Figura 2 muestra que el rendimiento en propileno en base a las olefinas era superior al 30 %. El rendimiento en propileno se mantuvo de forma consistente durante un TEC de casi 100 horas.

30 La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,70, mientras que la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,65. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo disminuyó como resultado del procedimiento de craqueo catalítico, incluso aunque se produzca una cantidad significativa de propileno en el efluente. Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de 530 °C y final de 575 °C durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

35 **Ejemplo 2 (P34-064)**

En el Ejemplo 2, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La LHSV aumentó ligeramente. La materia prima se modificó mediante la adición de componentes parafínicos adicionales al corte de gasolina del ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 3, 4 y 5.

40 En el reactor se introdujo una materia prima de hidrocarburo que era un corte base de gasolina C₅ (usado en el Ejemplo 1) al que se le habían añadido n-parafinas y ciclo-parafinas adicionales (cy-C₆, n-C₆, n-C₇, n-C₁₀ y n-C₁₂). La materia prima combinada contenía aproximadamente 76,2 % en peso de parafinas y 23,8 % en peso de olefinas y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C₅ 29,36 % en peso, n-C₅ 4,04 % en peso, n-C₆ 9,78 % en peso, cy-C₆ 9,83 % en peso, n-C₇ 10,04 % en peso, n-C₁₀ 8,92 % en peso y n-C₁₂ 3,33 % en peso y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarias (en porcentaje en peso aproximado): i-C₅- 1,57 % en peso, t-2C₅- 9,44 % en peso, c-2c₅- 4,14 % en peso, 2Me2C₄- 4,33 % en peso, y cy-C₅- 1,59 % en peso. La LHSV fue de 11,2 h⁻¹. La temperatura de entrada en el reactor fue de 575 °C. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

Tras aproximadamente 95 horas en la corriente se incrementó la presión a 2 bares.

50 A partir de las Figuras 3 y 4 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 11-10 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 40 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 90%. El incremento de la presión tendió a reducir estos valores tras un periodo de estabilización inicial.

55 La Figura 5 muestra que las parafinas C₆+ se convertían durante el proceso y, también, que el grado de conversión tendía, en general, a reducirse con el tiempo. Esta conversión indicaba que las moléculas de parafina,

particularmente las parafinas superiores lineales de C6 y mayores se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas ligeras. La conversión más elevada fue para la parafina n-C12, que variaba de aproximadamente 50 a aproximadamente 40 % en el TEC. Progresivamente se produjeron menos conversiones para las parafinas -P 10, c-P6, n-P7 y n-P6. Se produjo una conversión negativa para la parafina n-P5. Por tanto, las parafinas lineales de carbono superior (nP7, nP10 y nP12) se convirtieron más que las parafinas lineales de carbono inferior (n-P6 y n-P5). La cicloparafina c-P6 también se convirtió en una proporción superior a la correspondiente parafina lineal n-P6. Estos efectos fueron sorprendentes e indican que la adición de parafinas lineales, particularmente las parafinas C6+ o cicloparafinas conduciría a rendimientos de propileno mayores y más conversión de parafinas en olefinas inferiores útiles.

La Figura 5 también muestra que el incremento de la presión puede incrementar ligeramente la conversión de las parafinas. La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,31, mientras que la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,43. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo aumentó como resultado del procedimiento de craqueo catalítico, y se produjo una cantidad significativa de propileno en el efluente. Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de 530 °C y final de 575 °C durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 3 (P34-063)

En el Ejemplo 3, se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor y la misma materia prima. La LHSV se redujo a 7 h⁻¹. Los resultados se muestran en las Figuras 6, 7 y 8.

A partir de las Figuras 6 y 7 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 13-12 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 50 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 85%. Por tanto, en comparación con el Ejemplo 2, la disminución de la LHSV tendió a incrementar el rendimiento de propileno pero a disminuir su pureza.

La Figura 8 muestra que, como en la figura 5, la conversión de las parafinas por parafinas C6+, y también que la disminución de la LHSV (en comparación con el ejemplo 2), tendía a incrementar la conversión de parafina en el procedimiento de craqueo catalítico.

La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,31, mientras que la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,49. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo aumentó como resultado del procedimiento de craqueo catalítico, y se produjo una cantidad significativa de propileno en el efluente.

Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de 530 °C y final de 575 °C durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 4 (P34-055) no conforme a la invención

En el Ejemplo 4, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La LHSV aumentó ligeramente. La materia prima se modificó mediante la adición de un componente cicloparafínico adicional en forma de aproximadamente 10 % en peso de cy-C6 al corte de gasolina del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 9, 10 y 11.

La materia prima combinada contenía aproximadamente 62,8 % en peso de parafinas y 37,2 % en peso de olefinas y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): -C5 45.56 % en peso, n-C5 6,29 % en peso y cy-C6 9.83 % en peso, y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5- 2.45 % en peso, t-2C5- 14.67 % en peso, c-2c5-6.57 % en peso, 2Me2C4- 6.73 % en peso y cy-C5- 2.47 % en peso. La LHSV fue de 9,7 h⁻¹. La temperatura de entrada en el reactor fue de 575 °C. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

A partir de las Figuras 9 y 10 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 13-12 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 35 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 95%.

La Figura 11 muestra que las parafinas CP6 añadidas se convertían en una proporción de aproximadamente 20 a 25 % y esto tendía ligeramente a reducirse con el tiempo. Esto indicó que las moléculas de parafina cP6 se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas inferiores.

La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,59 y la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,59. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo se incrementó como resultado del procedimiento de craqueo catalítico en comparación con el Ejemplo 1. Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de 530 °C y final de 575 °C durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la

alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 5 (P34-054)

5 En el Ejemplo 5, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La LHSV aumentó ligeramente. La materia prima se modificó mediante la adición de un componente parafínico lineal adicional en forma de aproximadamente 10 % en peso de n-C8 al corte de gasolina del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 12, 13, 14 y 15.

10 La materia prima combinada contenía aproximadamente 62,9 % en peso de parafinas y 37,1 % en peso de olefinas y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5 45,51 % en peso, n-C5 6,27 % en peso y n-C8 9,87 % en peso, y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5- 2,45 % en peso, t-2C5- 14,64 % en peso, c-2c5-6,56 % en peso, 2Me2C4- 6,73 % en peso, y cy-C5-2,46 % en peso. La LHSV fue de 11,1 h⁻¹. La temperatura de entrada en el reactor fue de 575 °C. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

15 A partir de las Figuras 12 y 13 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 13-12 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 35 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 95%.

La Figura 14 muestra que las parafinas nP8 añadidas se convertían en una proporción de aproximadamente 25 % y esto fue generalmente constante con el tiempo. Esto indicó que las moléculas de parafina nC8 se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas inferiores.

20 La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,59 y la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,58. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo disminuyó ligeramente como resultado del procedimiento de craqueo catalítico y aumentó en comparación con el Ejemplo 1 y se produjo una cantidad significativa de propileno en el efluente. Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de 530 °C y final de 575 °C durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 6 (P34-053)

30 En el Ejemplo 6, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La LHSV se redujo ligeramente. La materia prima se modificó mediante la adición de un componente parafínico adicional en forma de aproximadamente 10 % en peso de xy-C7 al corte de gasolina del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 15, 16 y 17.

35 La materia prima combinada contenía aproximadamente 62,9 % en peso de parafinas y 37,1 % en peso de olefinas y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5 45,54 % en peso, n-C5 6,28 % en peso y n-C7 9,86 % en peso, y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5- 2,45 % en peso, t-2C5- 14,65 % en peso, c-2c5-6,56 % en peso, 2Me2C4- 6,73 % en peso y cy-C5- 2,47 % en peso. La LHSV fue de 9,1 h⁻¹. La temperatura de entrada en el reactor fue de 575 °C. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

40 A partir de las Figuras 15 y 16 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 14-13 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 35 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 93%.

La Figura 17 muestra que las parafinas nC7 añadidas se convertían en una proporción de aproximadamente 20%, que fue generalmente constante con el tiempo. Esto indicó que las moléculas de parafina nC7 se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas inferiores.

45 La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,59 y la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,58. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo solo disminuyó ligeramente como resultado del procedimiento de craqueo catalítico, lo que indica que la adición de parafina lineal se convirtió significativamente en propileno en el efluente. Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de 530 °C y final de 575 °C durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 7 (P34-052) no conforme a la invención

50 En el Ejemplo 7, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La LHSV se redujo ligeramente. La materia prima se modificó mediante la adición de un componente parafínico adicional en forma de aproximadamente 10 % en peso de i-C8 (2,2,4-trimetilpentano) al corte de gasolina del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 18, 19 y 20.

La materia prima combinada contenía aproximadamente 63,1 % en peso de parafinas y 36,9 % en peso de olefinas

y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5 45,20 % en peso, n-C5 6,27 % en peso y n-C8 10,44 % en peso, y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-O5 9,11 % en peso, n-O5 23,61 % en peso y c-O5 2,46 % en peso. La LHSV fue de $9,2 \text{ h}^{-1}$. La temperatura de entrada en el reactor fue de $575 \text{ }^\circ\text{C}$. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

A partir de las Figuras 18 y 19 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 13-12 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 34 a 35 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 94 a 96%.

La Figura 20 muestra que la conversión de la parafina iC8 añadida (2,2,4 triMeC5) fue baja, de aproximadamente un 3 %, como lo fue la conversión de las dos parafinas C%, n-C5 e i-C5. Esto indicó que las moléculas de parafina iC8 no se craqueaban catalíticamente significativamente en olefinas inferiores en comparación con la parafina n-P8 del Ejemplo 5 (véase la Figura 14). La Figura 20 muestra que las correspondientes conversiones para i-C5 y n-C5 eran bajas y que estas moléculas de parafina no se craqueaban significativamente catalíticamente en olefinas inferiores.

La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,58 y la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,54. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo solo disminuyó ligeramente como resultado del procedimiento de craqueo catalítico y similar al correspondiente resultado del Ejemplo 1, lo que indica que la adición de iso-parafina no se convirtió significativamente en propileno en el efluente.

Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de $530 \text{ }^\circ\text{C}$ y final de $575 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 8 (P34-051)

En el Ejemplo 8, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La LHSV se redujo ligeramente. La materia prima se modificó mediante la adición de un componente parafínico adicional en forma de aproximadamente 10 % en peso de xy-C10 al corte de gasolina del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en las Figuras 21, 22 y 23.

La materia prima combinada contenía aproximadamente 63,0 % en peso de parafinas y 37,0 % en peso de olefinas y tenía los siguientes componentes parafínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-C5 45,30 % en peso, n-C5 6,28 % en peso y n-C10 10,19 % en peso, y que tiene los siguientes componentes olefínicos primarios (en un porcentaje en peso aproximado): i-O5 9,12 % en peso, n-O5 23,59 % en peso y c-O5 2,48 % en peso. La LHSV fue de $9,4 \text{ h}^{-1}$. La temperatura de entrada en el reactor fue de $575 \text{ }^\circ\text{C}$. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

A partir de las Figuras 21 y 22 se puede ver que el rendimiento de propileno era de aproximadamente 15-14 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 37 % en peso. La pureza de propileno fue de aproximadamente 93%.

La Figura 23 muestra que la conversión de la molécula n-C10 lineal era alta, en general superior al 40 %, y que esta conversión de la parafina n-C10 añadida tendía, en general, a reducirse con el tiempo. Esto indicó que las moléculas de parafina Nc10 se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas inferiores.

La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,59 y la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,62. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo aumentó como resultado del procedimiento de craqueo catalítico, lo que indica que la adición de parafina lineal se convirtió significativamente en propileno en el efluente. Al final del ensayo catalítico, se regeneró el catalizador usando 2% en vol de oxígeno en nitrógeno a una temperatura inicial de $530 \text{ }^\circ\text{C}$ y final de $575 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de aproximadamente 24 horas. El reactor se purgó con nitrógeno antes de introducir la alimentación de hidrocarburo.

Ejemplo 9 (P34-061) no conforme a la invención

En el Ejemplo 9, se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con el mismo catalizador, la misma presión e igual temperatura de entrada en el reactor. La materia prima era una nafta de coque. Los resultados se muestran en las figuras 24, 25, 26 y 27.

La materia prima contenía aproximadamente 67,7 5 en peso de parafinas, 24,0 % en peso de olefinas, 1,34 % en peso de dienos y 6,94 % en peso de aromáticos. La WHSV fue $11,6 \text{ h}^{-1}$ o $76,9 \text{ g/h}$ de alimentación se envió sobre 6,64 g de catalizador. La temperatura de entrada en el reactor fue de $575 \text{ }^\circ\text{C}$. La composición del efluente se analizó en un periodo de tiempo.

A partir de las Figuras 24 y 25 se puede ver que el rendimiento de propileno era inferior a aproximadamente el 10 % en peso, lo que da un rendimiento de propileno en base a las olefinas de 35 % en peso. Estos valores disminuyeron

con el tiempo en la corriente (TEC). La pureza del propileno fue superior al 95 % y aumentó con el tiempo en la corriente (TEC).

5 La Figura 26 muestra las proporciones de las parafinas nC5 a nC9 lineales que se convertían en el procedimiento de craqueo catalítico. La parafina n-C8 tenía la conversión más alta, a aproximadamente 13 a 15 %, con proporciones de conversión progresivamente menores con menos número de carbonos. La conversión de las parafinas n-P5 a n-P8 tendía, en general, a reducirse con el tiempo. Esto indicó que estas moléculas de parafina lineales, particularmente para un número de carbono superior se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas menores.

10 La Figura 27 muestra que las proporciones de las parafinas iC5 a iC8 lineales que se convertían en el procedimiento de craqueo catalítico. La parafina i-C8 tenía la conversión más alta, a aproximadamente 23%, con proporciones de conversión progresivamente menores con menos número de carbonos. Esto indicó que estas moléculas de parafina no lineales se craqueaban catalíticamente parcialmente en olefinas menores en comparación con el ejemplo 7, en el que se añadió 2,2,4-trimetilpentano a la alimentación de hidrocarburo, en el presente ejemplo las i-C8 son, principalmente, mono-metil-heptanos. Este ejemplo muestra que las parafinas monometil-ramificadas pueden seguir craqueándose fácilmente, mientras que las parafinas con múltiples ramificaciones no pueden.

15 La proporción en peso de olefina/parafina inicial de la materia prima fue de 0,35 y la proporción en peso de olefina/parafina final del efluente fue de 0,56. Por tanto, la proporción de olefinas como un todo aumentó como resultado del procedimiento de craqueo catalítico, lo que indica que se producía una cantidad significativa de propileno en el efluente.

20 Ejemplo comparativo 1

En este Ejemplo Comparativo, se repitió el Ejemplo 8 sin cargar un catalizador en el mismo tubo reactor. Esto se realizó para determinar el grado de craqueo térmico en el reactor (en comparación del craqueo catalítico). La materia prima fue sustancialmente la misma que para el Ejemplo 8 (la adición de un componente parafínico adicional en forma de aproximadamente 10 % en peso de n-C10 al corte de gasolina del Ejemplo 1 y contenía aproximadamente 25 63,2 % en peso de parafinas y 26,8 % en peso de olefinas) y se introdujo en el reactor a una WHSV de $11,6 \text{ h}^{-1}$ como si hubiera catalizador en el reactor. Esto corresponde a una tasa de alimentación de 76,9 g/h de la alimentación introducida en el tubo de reactor vacío. La temperatura de entrada en el reactor fue 575 °C. La presión fue de 1,5 bares. Se analizó la composición del efluente. El contenido de olefina con respecto al tiempo se resume en la Figura 28. Se puede ver que sustancialmente ninguna olefina se produjo mediante craqueo térmico. Esto muestra que el craqueo catalítico de las parafinas se produce de acuerdo con la invención.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir una materia prima de hidrocarburo para proporcionar un efluente que contiene olefinas ligeras, en el que el procedimiento comprende pasar una materia prima de hidrocarburo, en el que la materia prima contiene al menos un 25 % en peso de parafinas C₅₊, a través de un reactor que contiene un catalizador de silicato cristalina para producir un efluente que incluye propileno, en el que,
- 5 el procedimiento comprende la etapa de formar la materia prima de hidrocarburo añadiendo al menos una parafina C₆₊ lineal, a un corte de materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊, la materia prima de hidrocarburo comprende de 1 a 80 % en peso de la al menos una parafina lineal C₆₊ y de 20 a 99 % en peso del corte de la materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊,
- 10 el silicato cristalino es un silicato cristalino de tipo MFI o de tipo MEL que tiene una proporción atómica de silicio/aluminio de 120 a 1000, en el que al menos una parafina lineal C₆₊ es n-C₇ en una cantidad de al menos 9,86 % en peso o es n-C₈ en una cantidad de al menos 9,87 % en peso o es n-C₁₀ en una cantidad de al menos 10,19 % en peso.
- 15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos una parafina lineal C₆₊ comprende al menos una parafina lineal de C₆₋₂₀.
3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la materia prima de hidrocarburo contiene al menos una olefina C₄₊.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el corte de materia prima de hidrocarburo C₄₊ que comprende parafinas C₄₊, comprende una mezcla de cortes C4 y cortes de gasolina craqueada que se originan en una unidad de FCC, coquefacción o de visoreducción.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el corte C4 se selecciona entre las C₄ hidrogenadas brutas, refinato I y refinato II.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de silicato cristalino de tipo MFI.
- 25 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la materia prima de hidrocarburo se pasa sobre el silicato cristalino a una temperatura de entrada en el reactor de 500 a 600 °C.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la materia prima de hidrocarburo se pasa sobre el silicato cristalino a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) es de 5 a 30 h⁻¹.
- 30 9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la materia prima de hidrocarburo se pasa sobre el silicato cristalino a una presión de 0 a 2 bares.

Figura 1 : P34-057

parafinas : 58,9 ; olefinas 41,1 ; dienos 0,00 ; aromáticos : 0,00 % en peso

Condiciones : LHSV = 9,45 h-1; P = 1,5 bares; T = 575°C

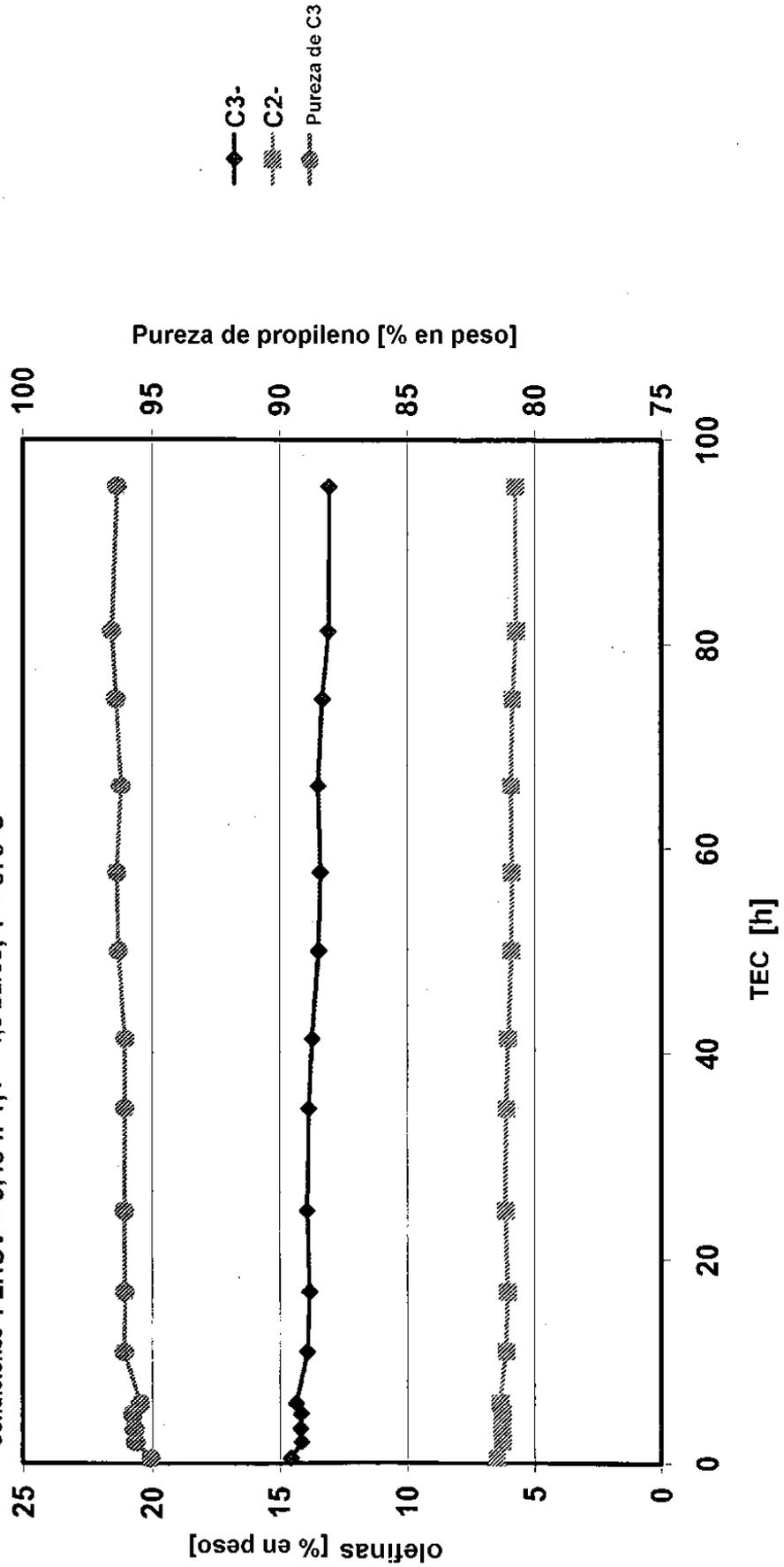


Figura 2: P34-057

parafinas : 58,9 ; olefinas 41,1 dienos 0,00 ; aromáticos : 0,00

Condiciones : LHSV = 9,45 h-1 ; P = 1,5 bares ; T = 575°C

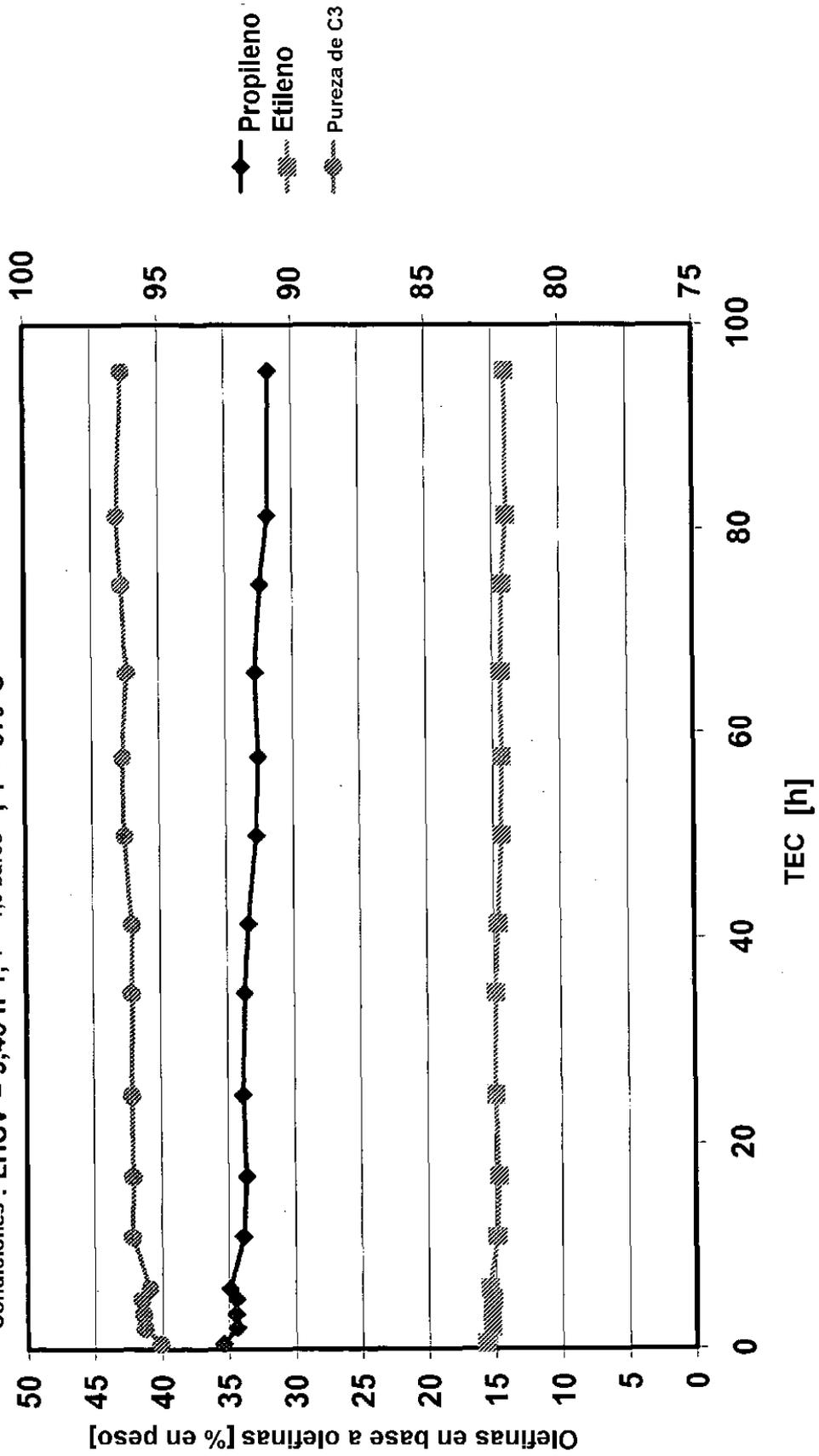


Figura 3: P34-064

parafinas : 76,2 ; olefinas : 23,8 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : 0,00 % en peso
 Condiciones: WHSV = 11,2 h⁻¹ ; P = 1,5 bares ; T = 575°C

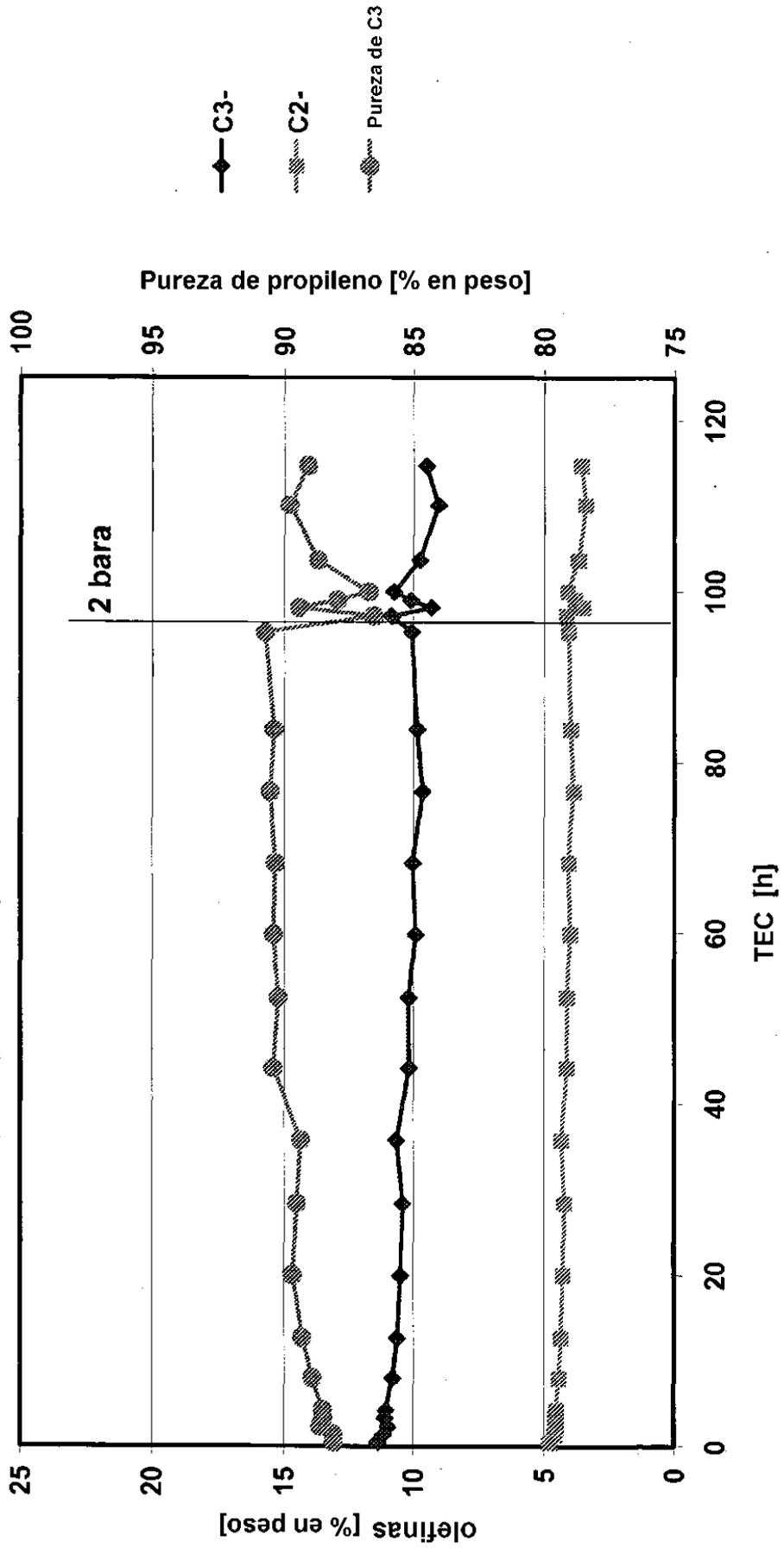


Figura 4: P34-064

parafinas : 76,2 ; olefinas : 23,8 ; dienos 0,00 ; aromáticos : 0,00
 Condiciones: WHSV = 11,2 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

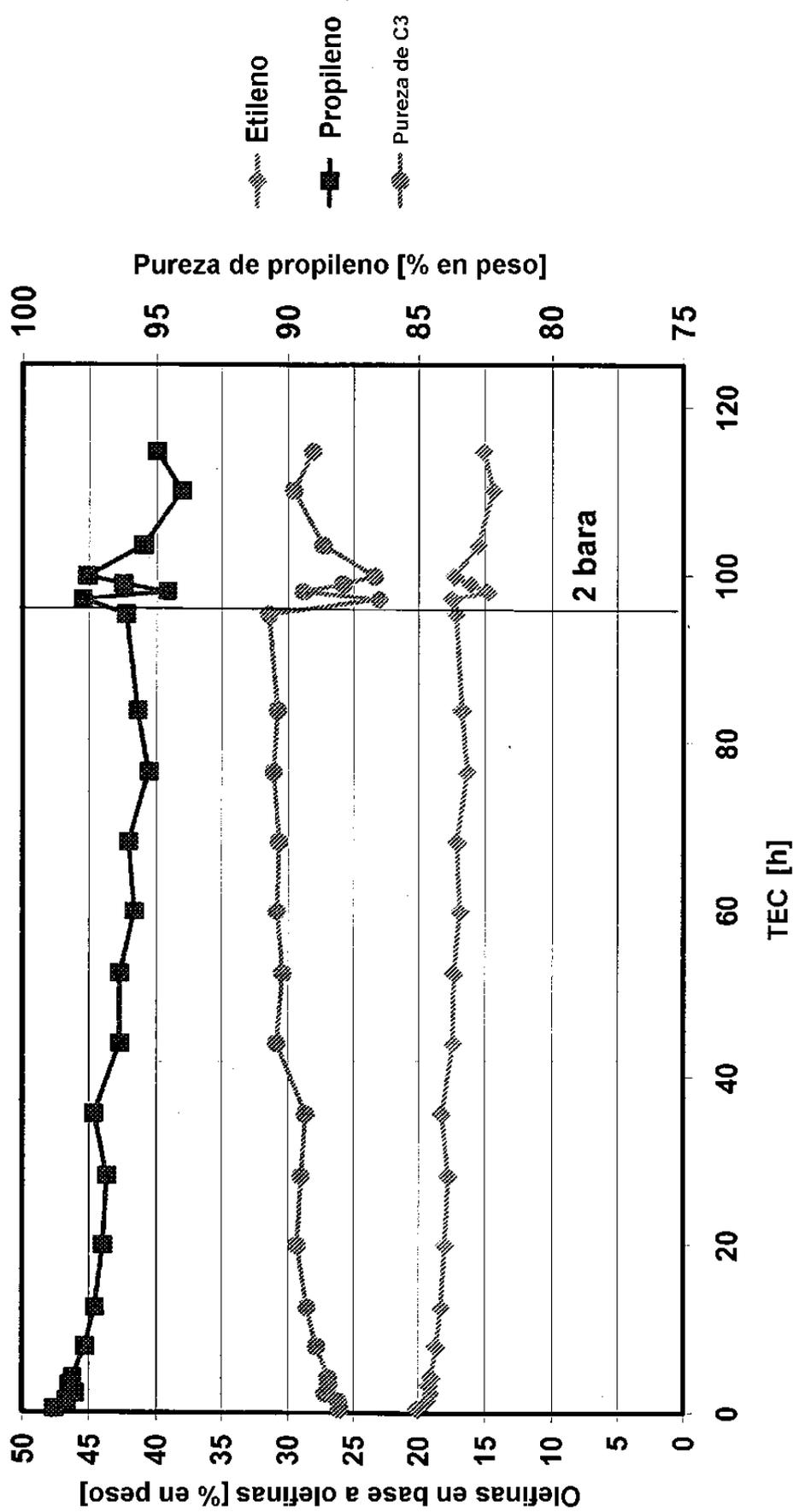


Figura 5: P34-064

parafinas : 76,2 ; olefinas : 23,8 ; dienos 0,00 ; aromáticos : 0,00% en peso
 Condiciones: WHSV = 11,2 h⁻¹ ; P = 1,5 bares; T = 575°C

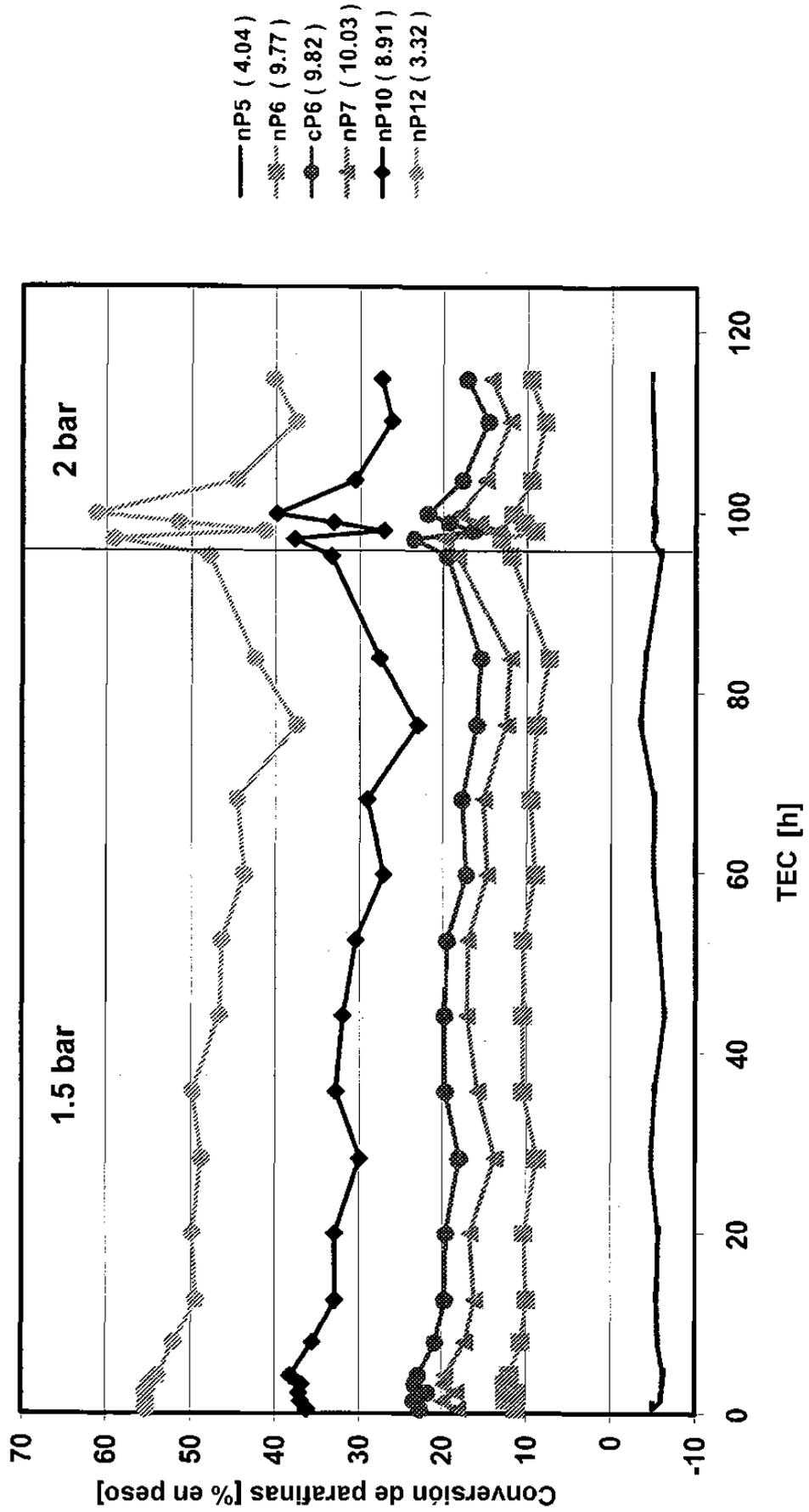


Figura 6: P34-063

parafinas : 76,2 ; olefinas : 23,8 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : 0,00 % en peso
 Condiciones: WHSV = 7,0 h-1 ; P = 1,5 bares ; T = 575°C

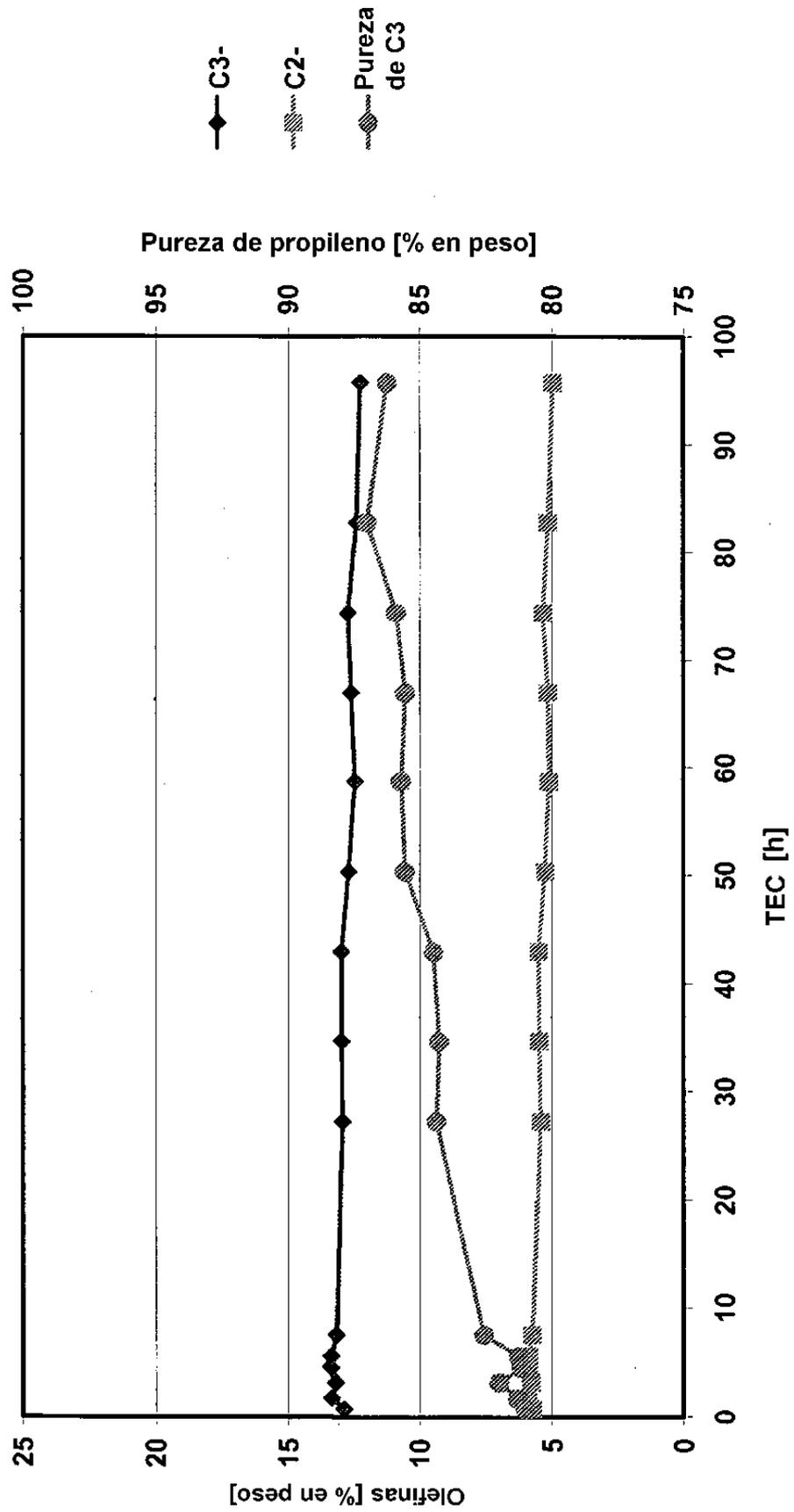


Figura 7: P34-063

parafinas : 76,2 ; olefinas : 23,8 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : 0,00
 Condiciones: WHSV = 7,0 h-1 ; P = 1,5 bares ; T = 575°C

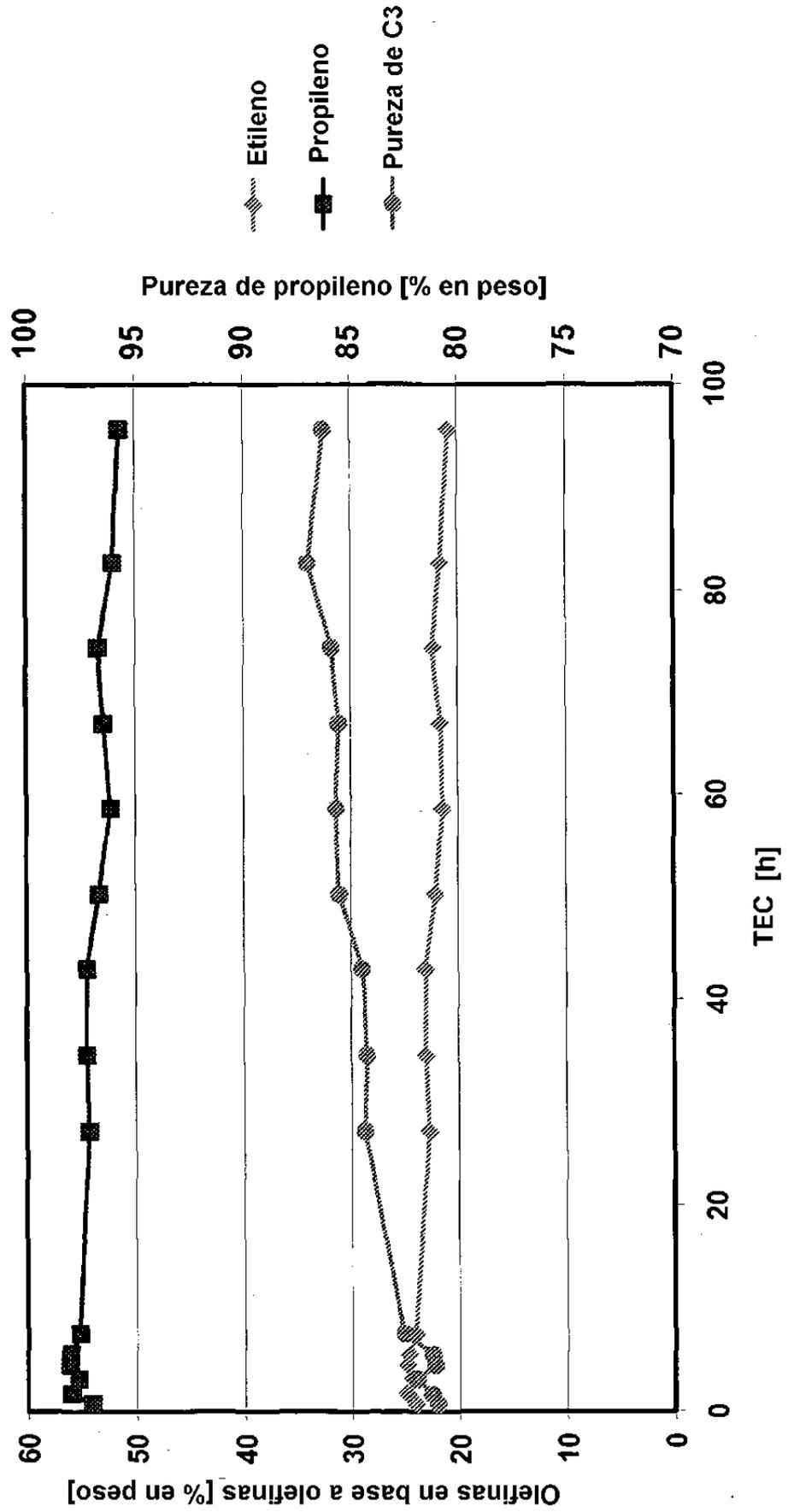


Figura 8: P34-063

parafinas : 76,2 ; olefinas : 23,8 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : % en peso
 Condiciones: WHSV = 7,0 h-1 ; P=1,5 bares ; T = 575°C

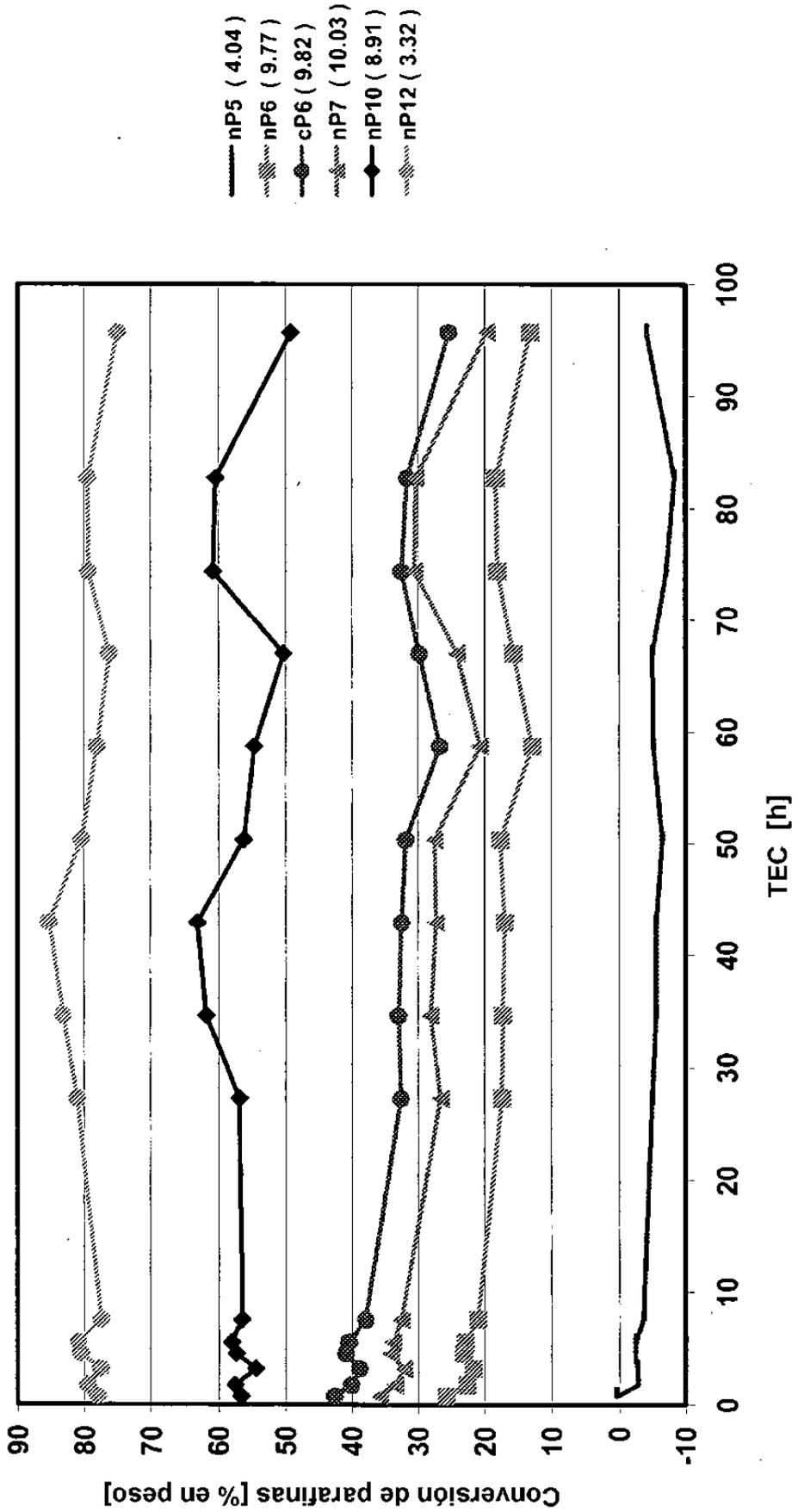


Figura 9: P34-055

parafinas : 62,8 ; olefinas : 37,2 ; dienos: 0,0; aromáticos: 0,0 % en peso
 Condiciones : LHSV = 9,7 h-1; P = 1,5 bares ; T = 575°C

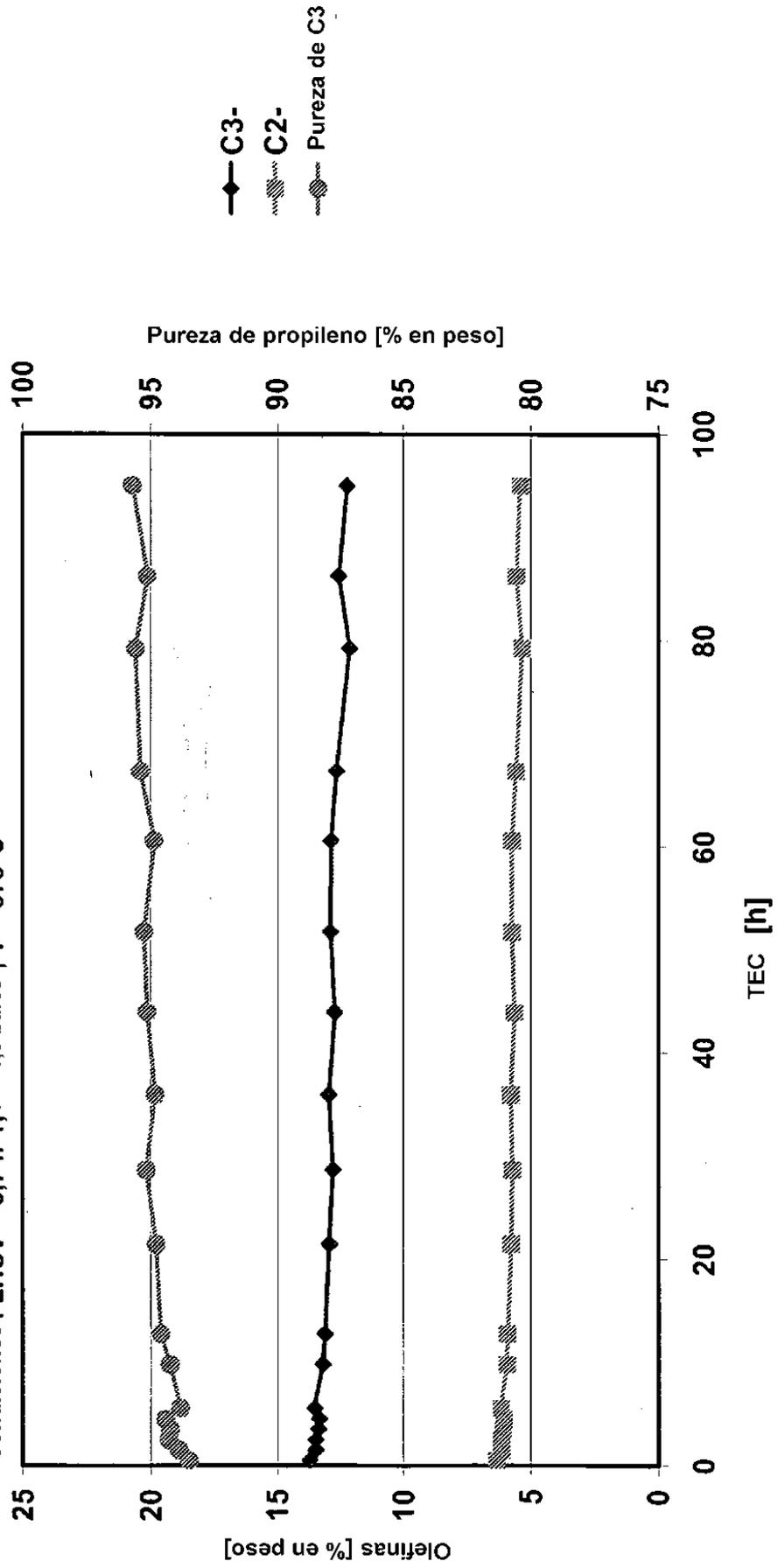


Figura 10: P34-055

parafinas : 62,8 ; olefinas : 37,2 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : 0,00

Condiciones: LHSV = 9,7 h-1; P = 1,5 bares ; T = 575°C

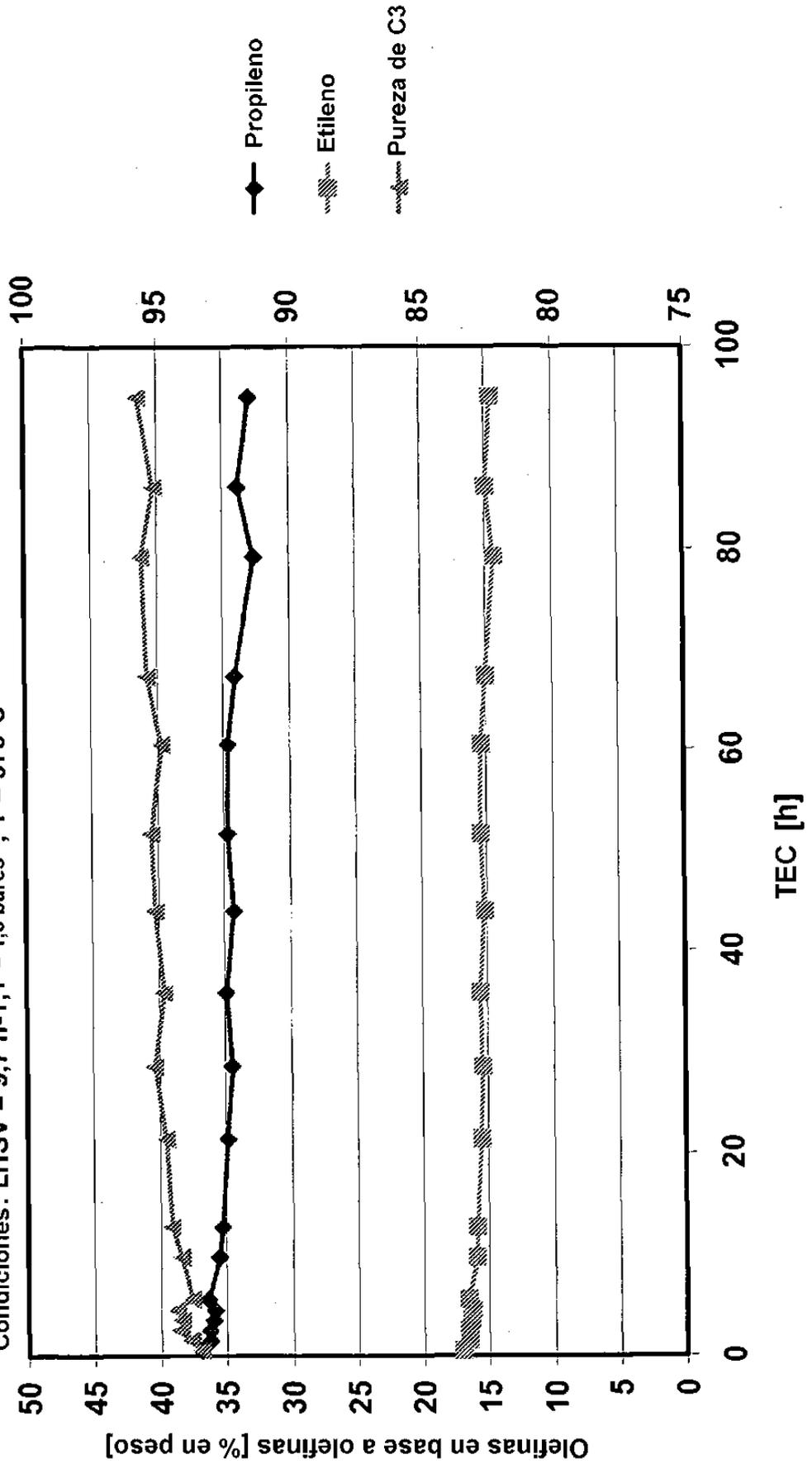


Figura 11: P34-055

parafinas : 62,8 ; olefinas : 37,2 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : 0,00 % en peso

Condiciones: LHSV = 9,7 h-1; P = 1,5 bares ; T = 575°C

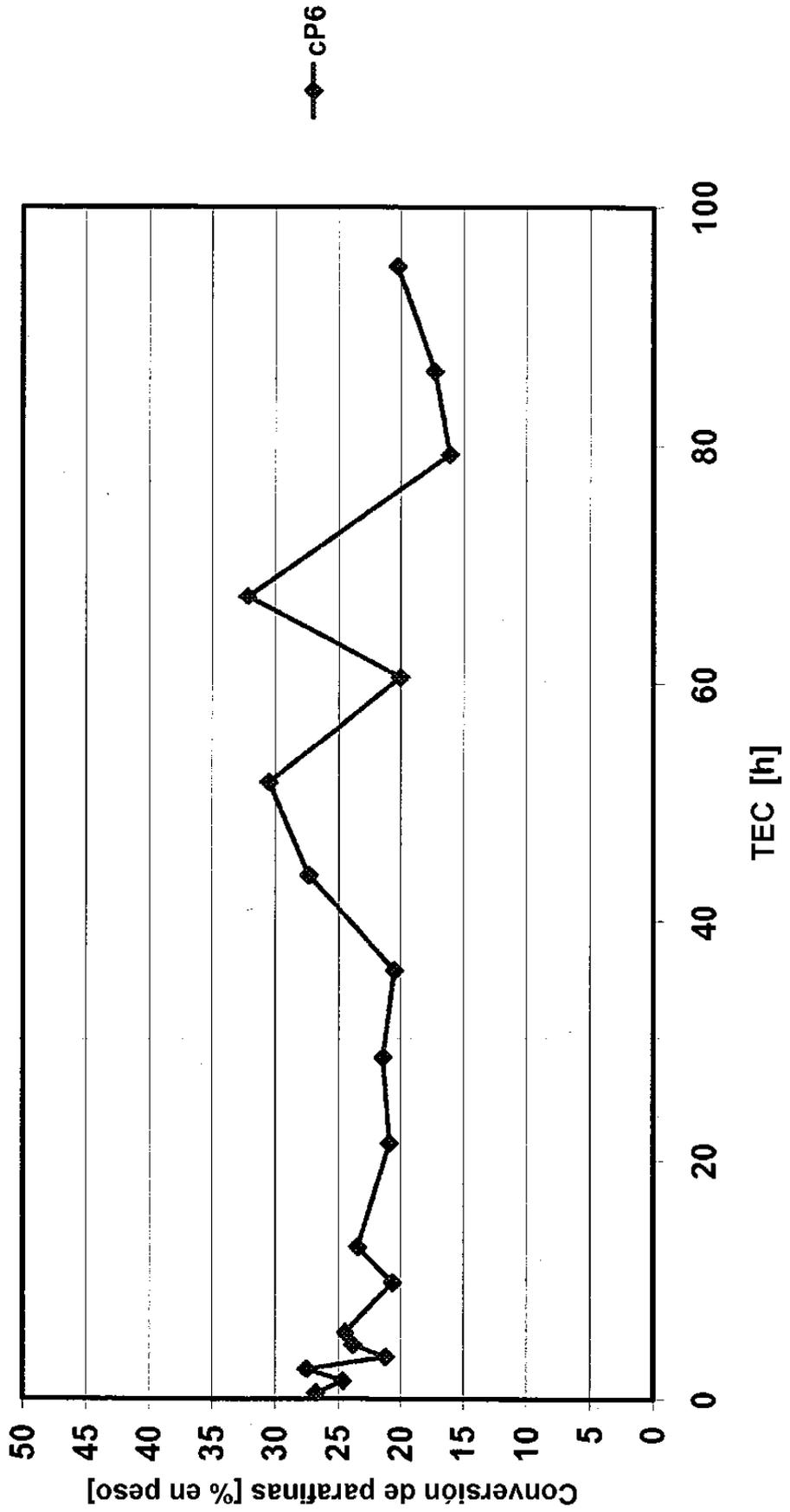


Figura 12: P34-054

parafinas : 62,9 ; olefinas : 37,1 ; dienos : 0,01 ; aromáticos : 0,00 % en peso
 Condiciones : LHSV = 11,1 h-1; P = 1,5 bares; T = 575°C

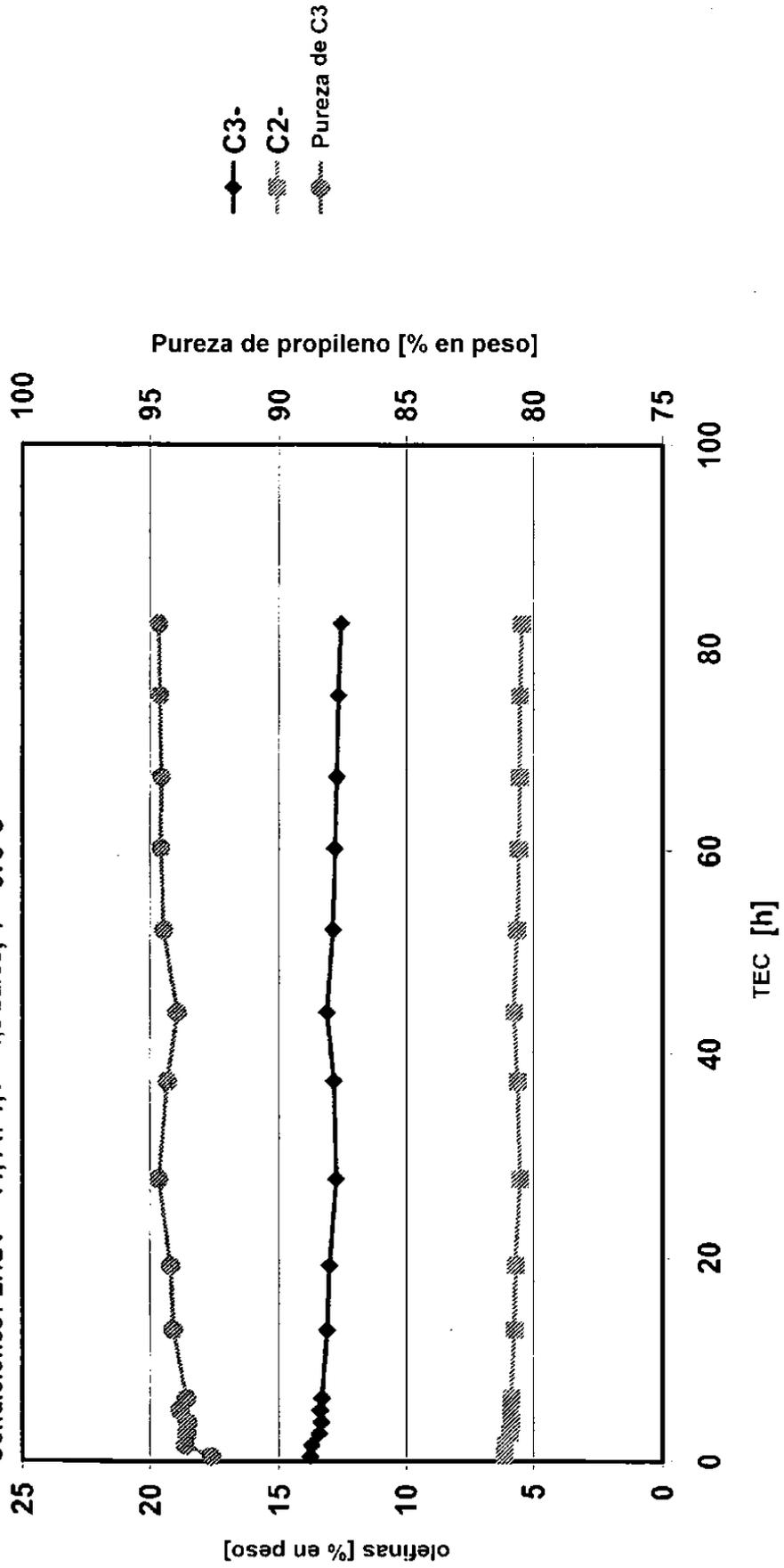


Figura 13: P34-054

parafinas : 62,9 ; olefinas : 37,1 ; dienos : 0,01 ; aromáticos : 0,00

Condiciones: LHSV = 11,1 h⁻¹; P = 1,6 bares ; T = 575°C

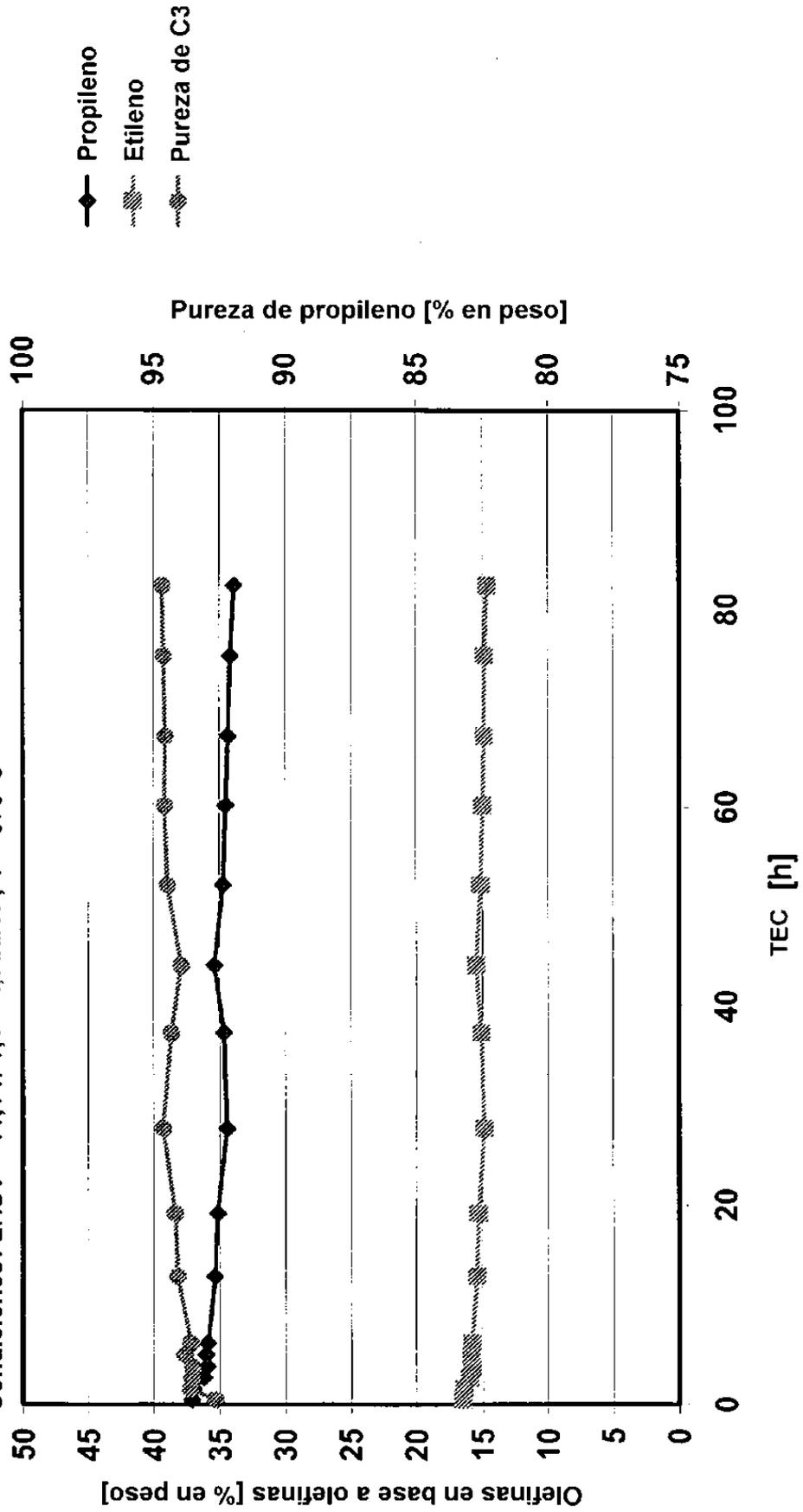


Figura 14: P34-054

parafinas : 62,9 ; olefinas : 37,1 ; dienos : 0,01 ; aromáticos : 0,00 % en peso

Condiciones: LHSV = 11,1 h-1; P = 1,5 bares ; T = 575°C

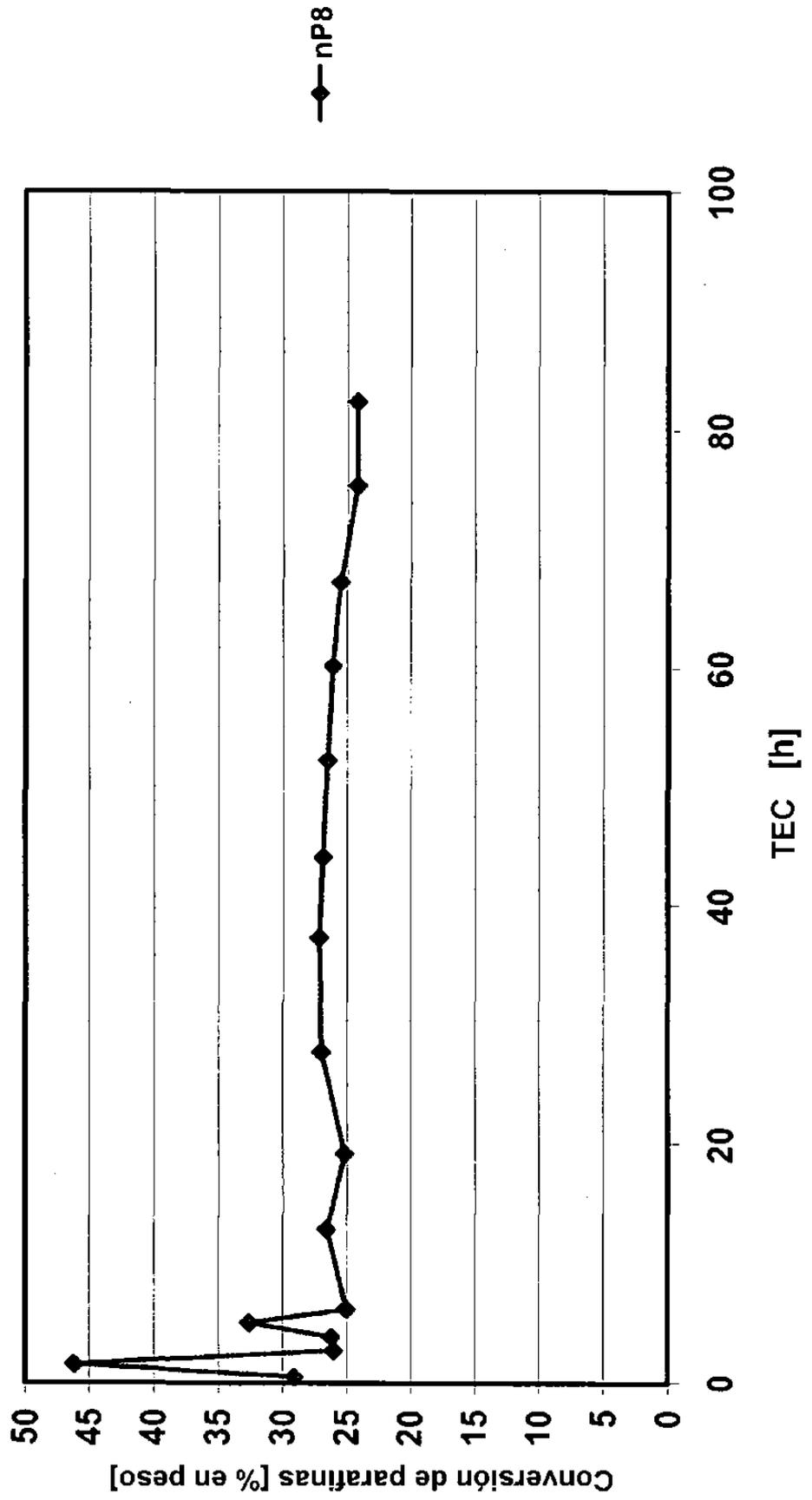


Figura 15: P34-053

parafinas : 62,9 ; olefinas: 37,1 ; dienos : 0,01 ; aromáticos : 0,00 [% en peso]

Condiciones: LHSV = 9,1 h⁻¹; P = 1,5 bares; T = 575°C

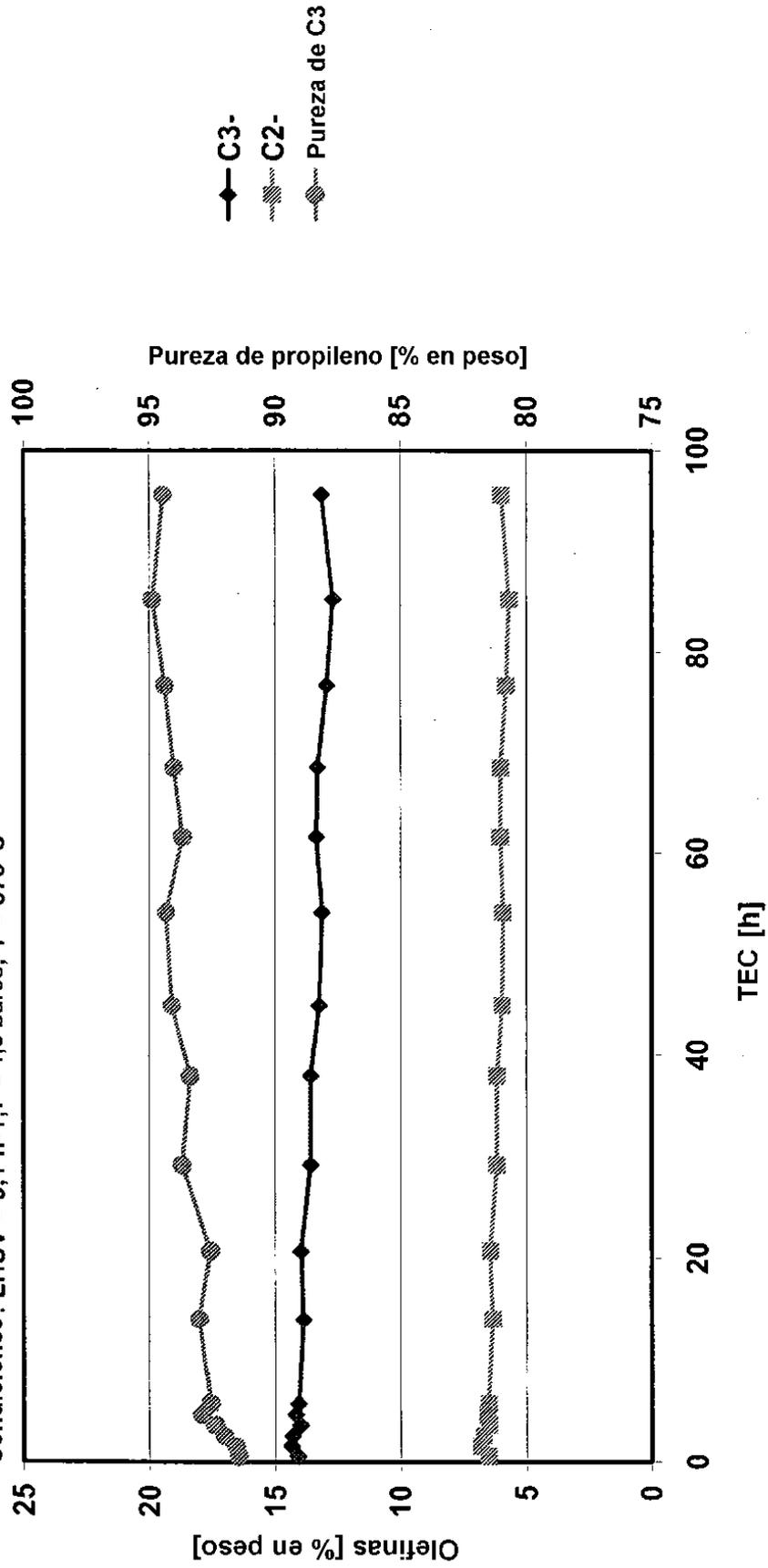


Figura 16: P34-053

parafinas : 62,9 ; olefinas : 37,1 ; dienos : 0,01 ; aromáticos 0,00
 Condiciones: LHSV = 9,1 h⁻¹; P = 1,5 bares; T = 575°C

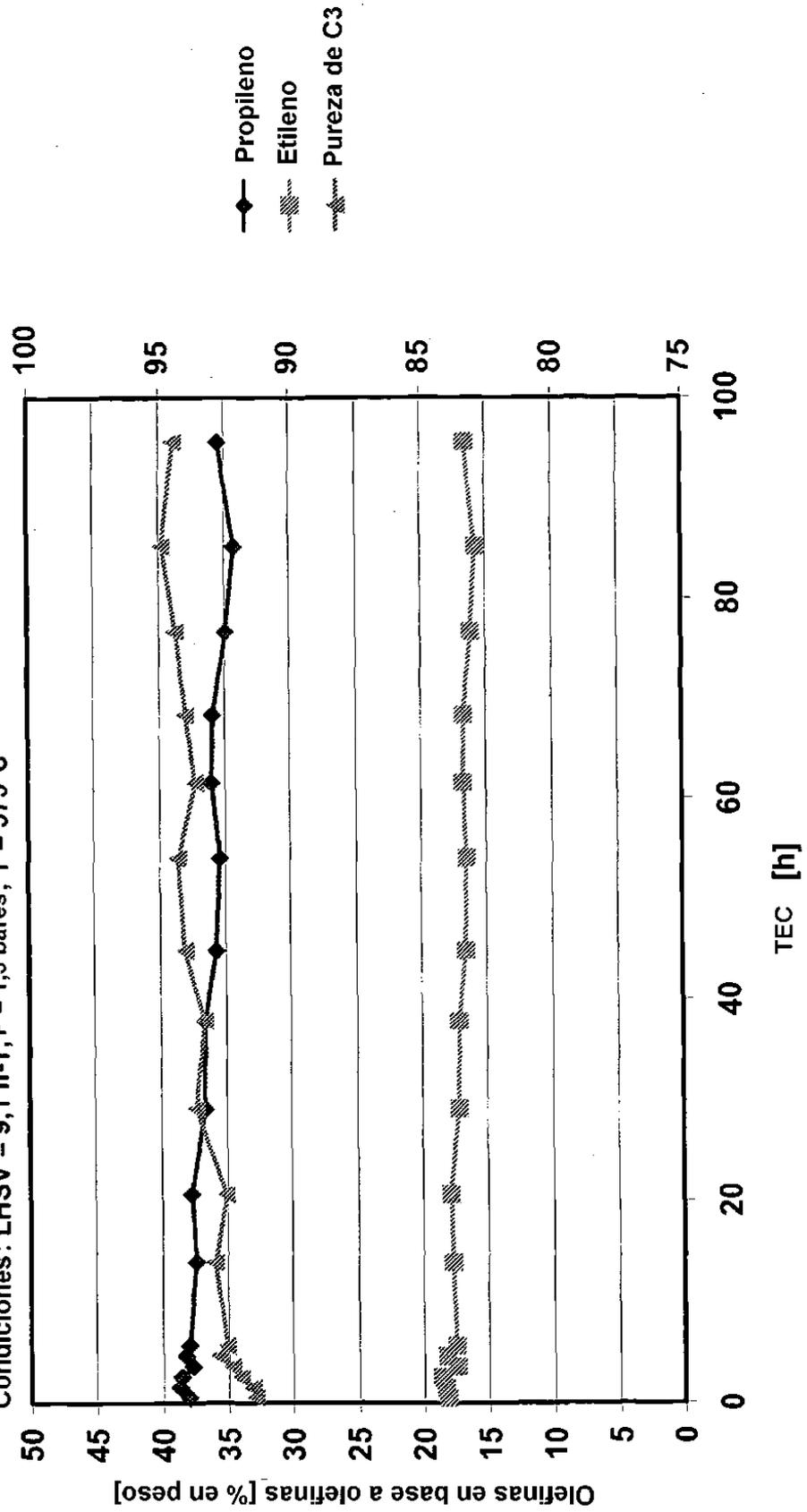


Figura 17: P34-053

parafinas : 62,9 ; olefinas : 37,1 ; dienos : 0,01 ; aromáticos : 0,00 % en peso

Condiciones: LHSV = 9,1 h-1; P = 1,5 bares ; T = 575°C

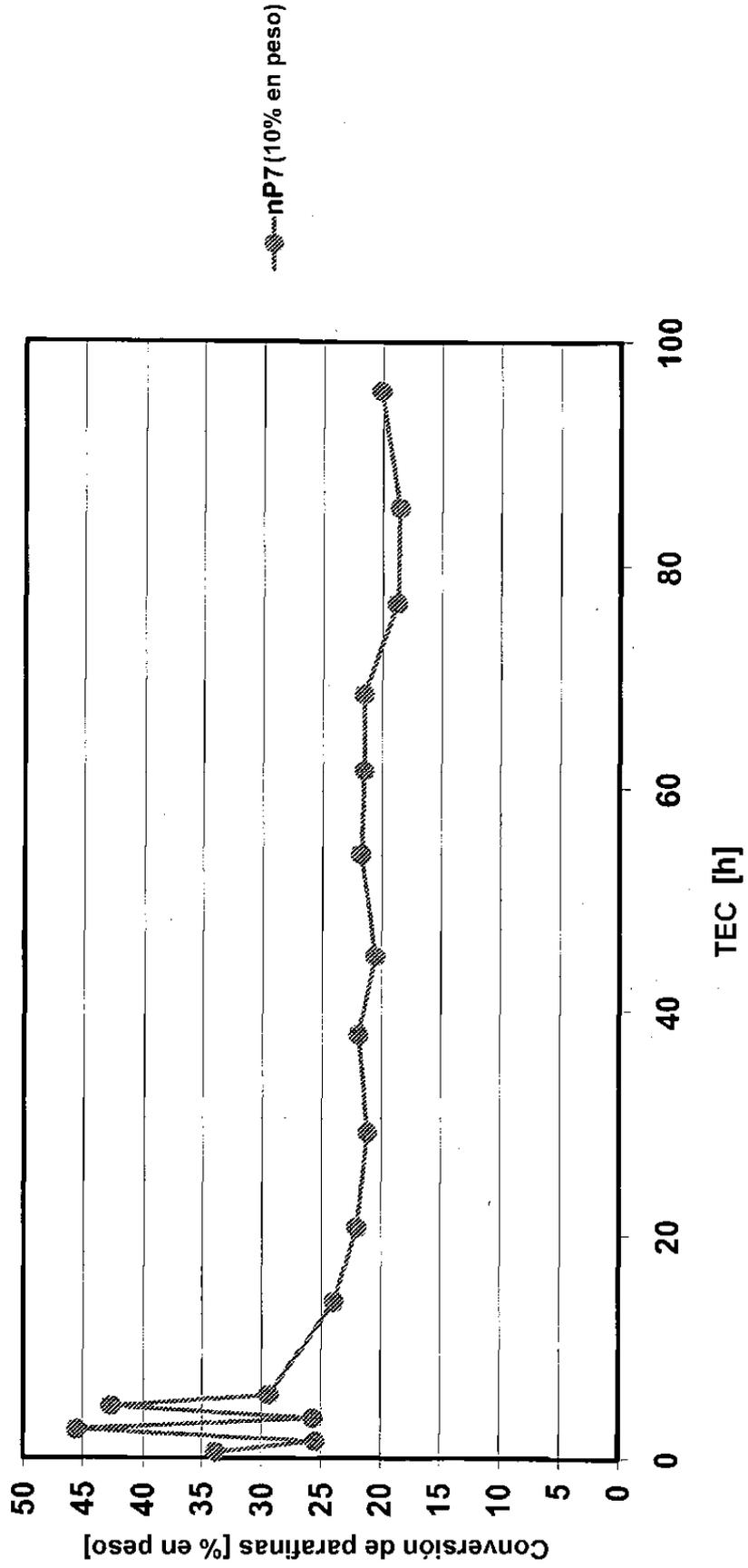


Figura 18: P34-052

parafinas : 63,1 ; olefinas: 36,9 ; dienos : 0,00 ; aromáticos :

Condiciones: LHSV = 9,2 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

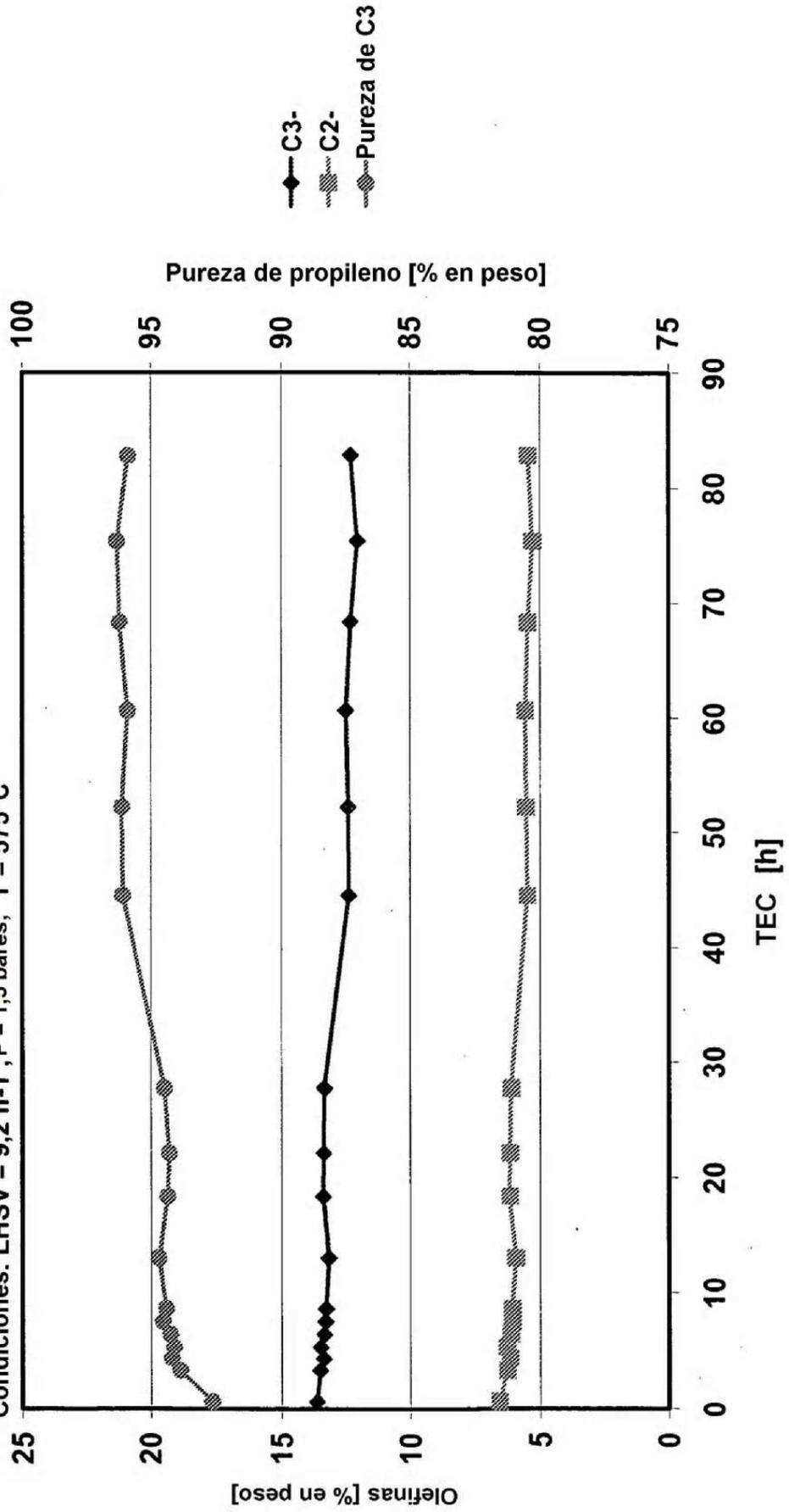


Figura 19: P34-052

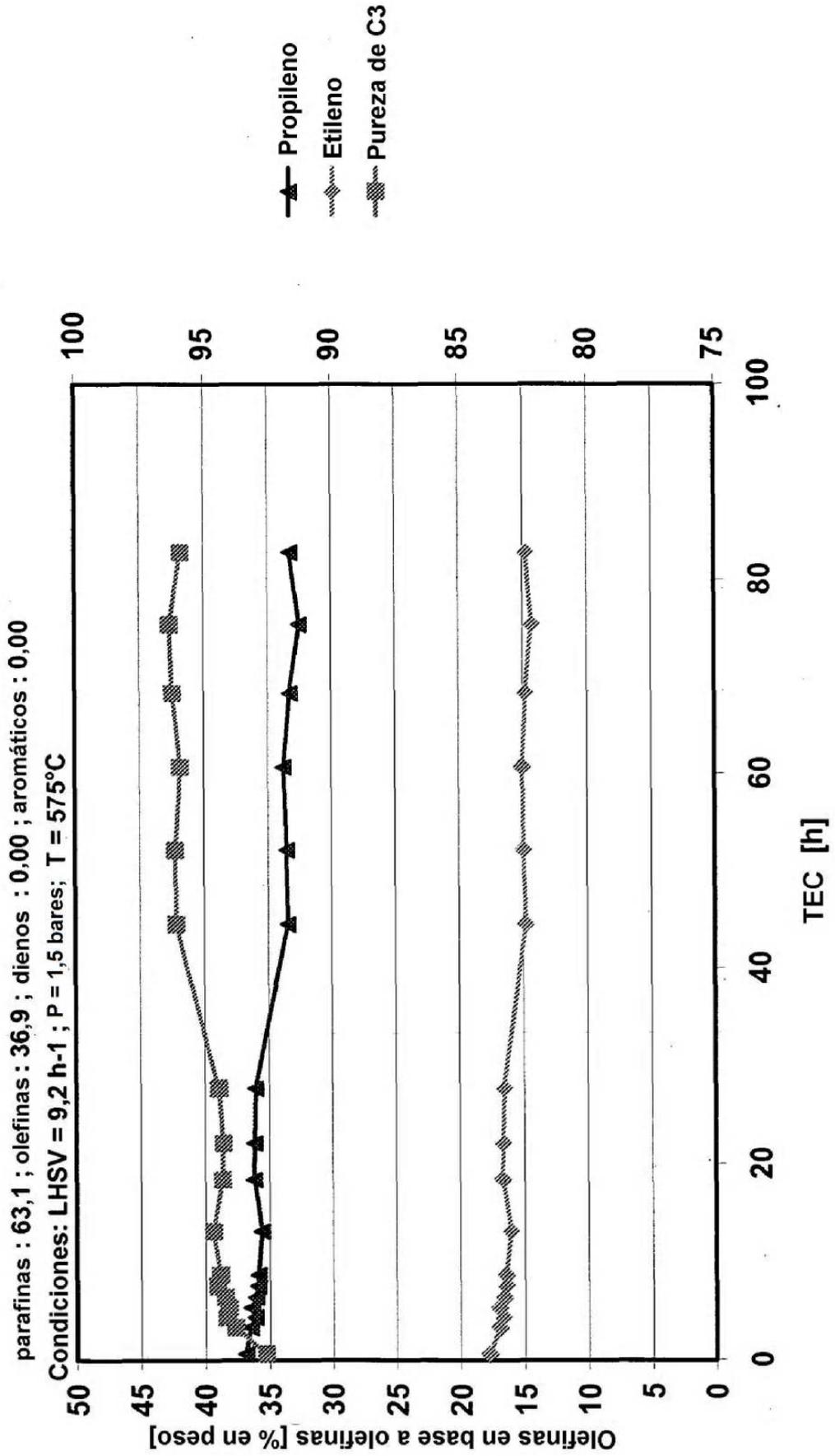


Figura 20: P34-052

parafinas : 63,1 ; olefinas 36,9 ; dienos : 0,00 ; aromáticos : 0,00

Condiciones: LHSV = 9,2 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

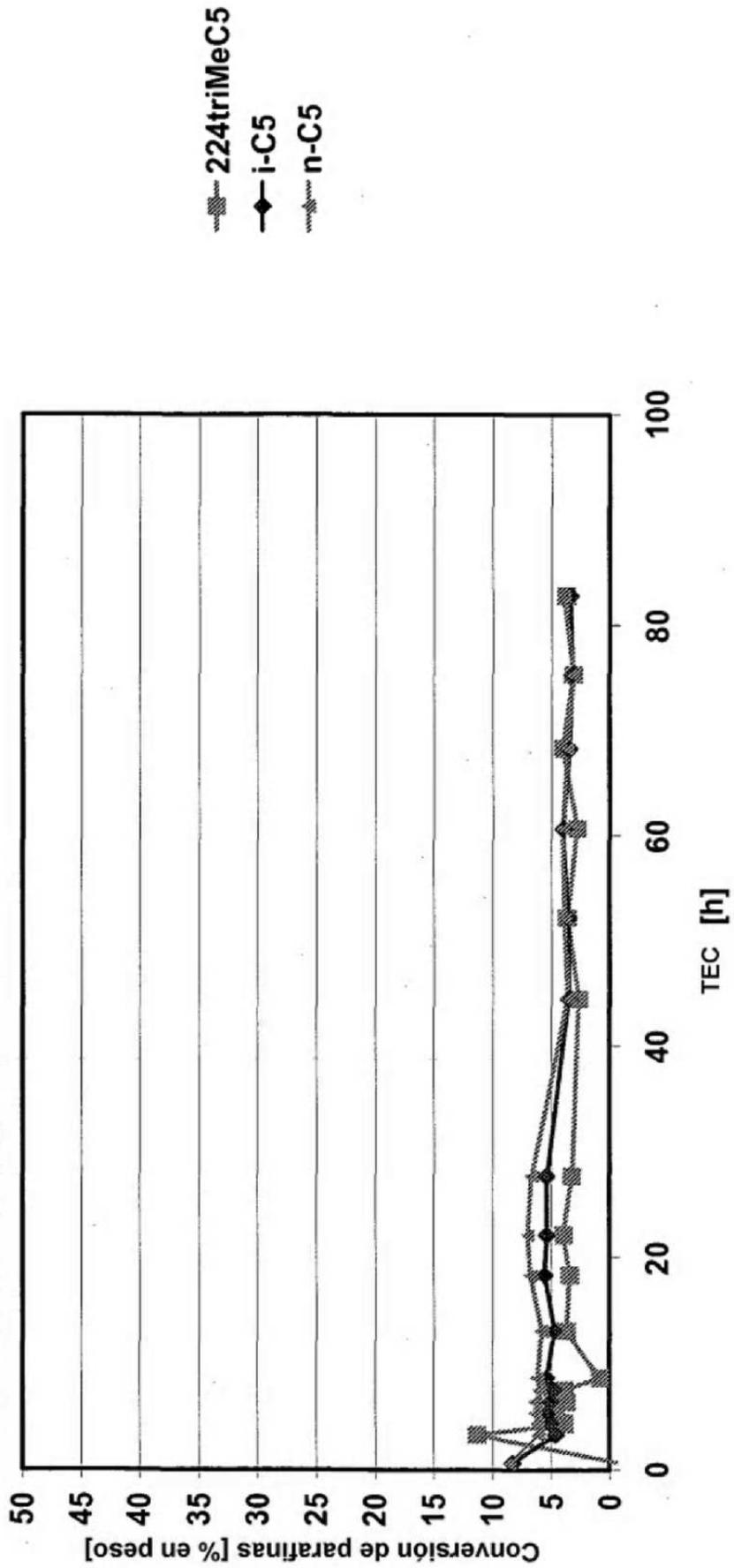


Figura 21: P34-051

parafinas : 63,0; olefinas 37,0; dienos : 0,01; aromáticos: 0,00
 Condiciones: LHSV = 9,4 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

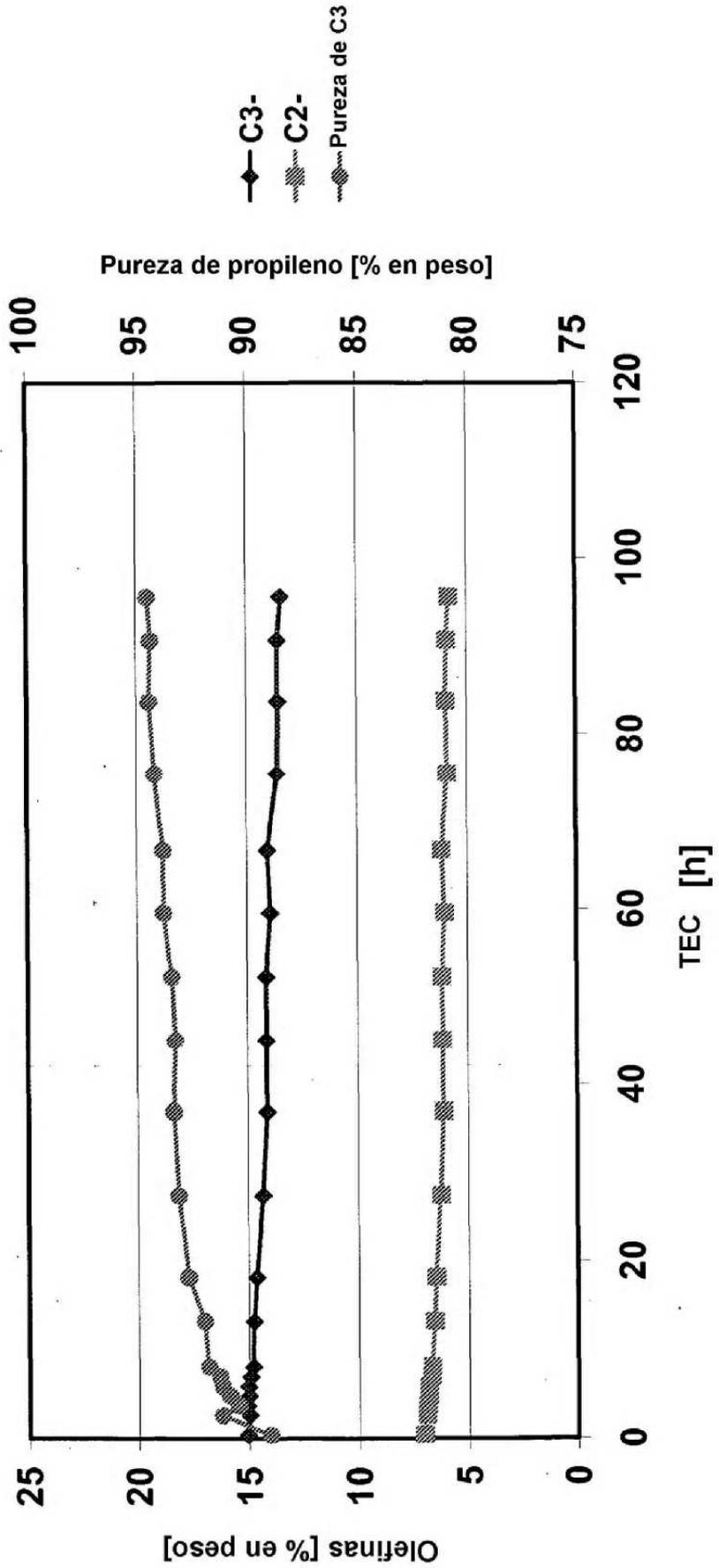


Figura 22: P34-051

parafinas : 63,0; olefinas : 37,0; dienos : 0,01; aromáticos : 0,00
 Condiciones: LHSV = 9,4 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

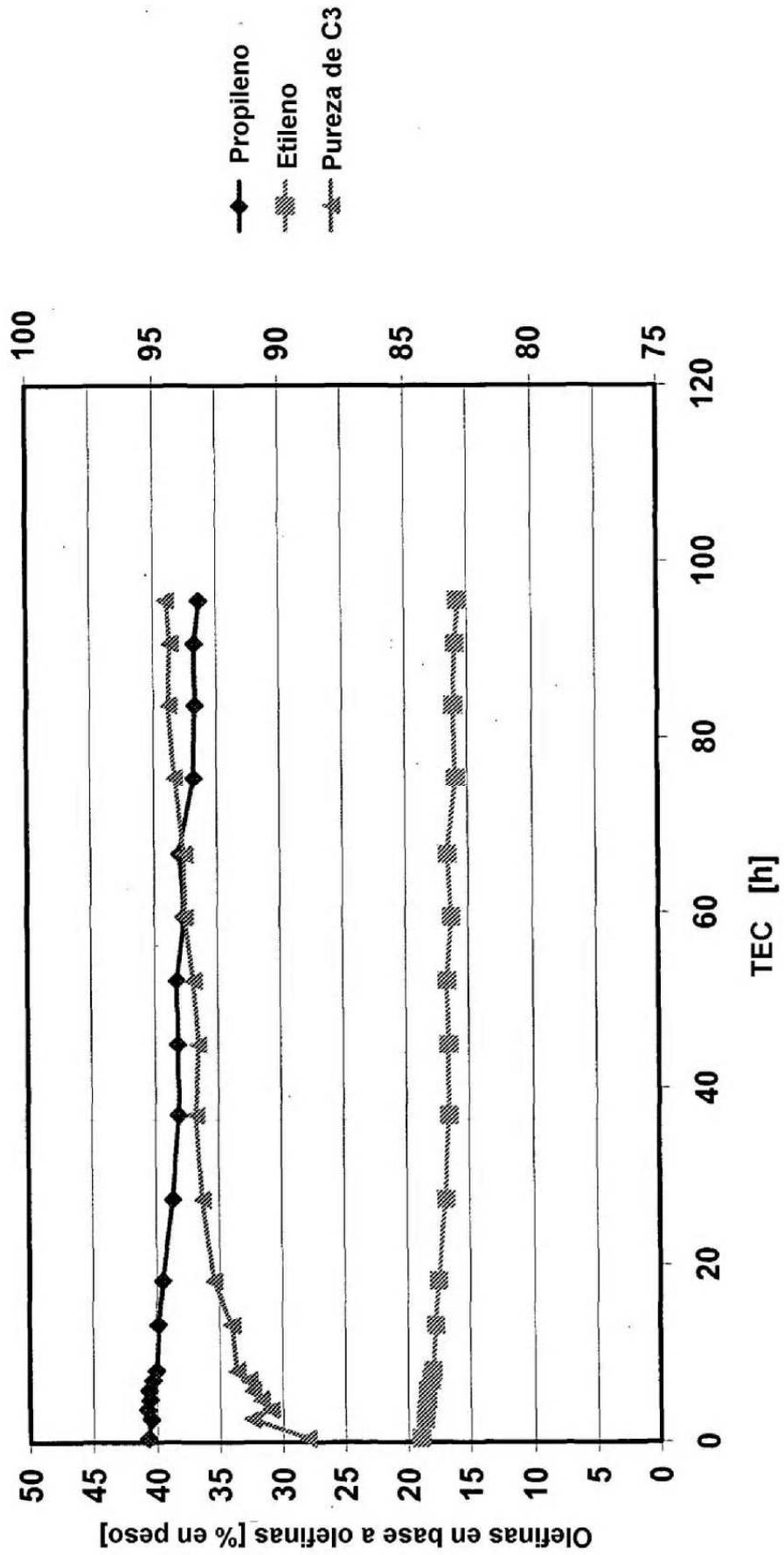


Figura 23: P34-051

parafinas : 63,0; olefinas : 37,0; dienos : 0,01; aromáticos : 0,00
 Condiciones: LHSV = 9,4 h⁻¹ ; P = 1,5 bares; T = 575°C

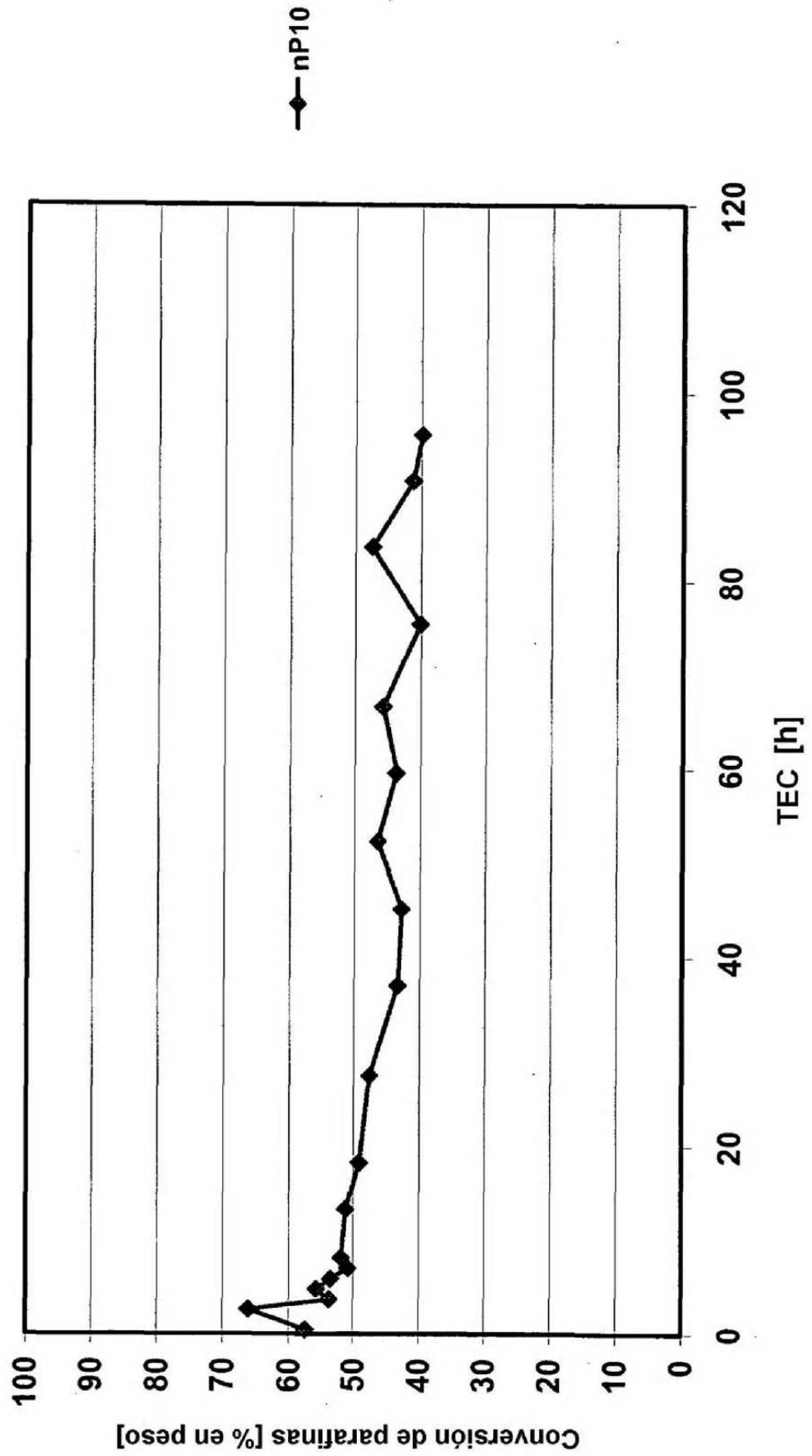


Figura 24: P34-061

parafinas : 67,7 ; olefinas : 24,0 ; dienos : 1,34 ; aromáticos : 6,94 % en peso
 Condiciones: WHSV = 11,6 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

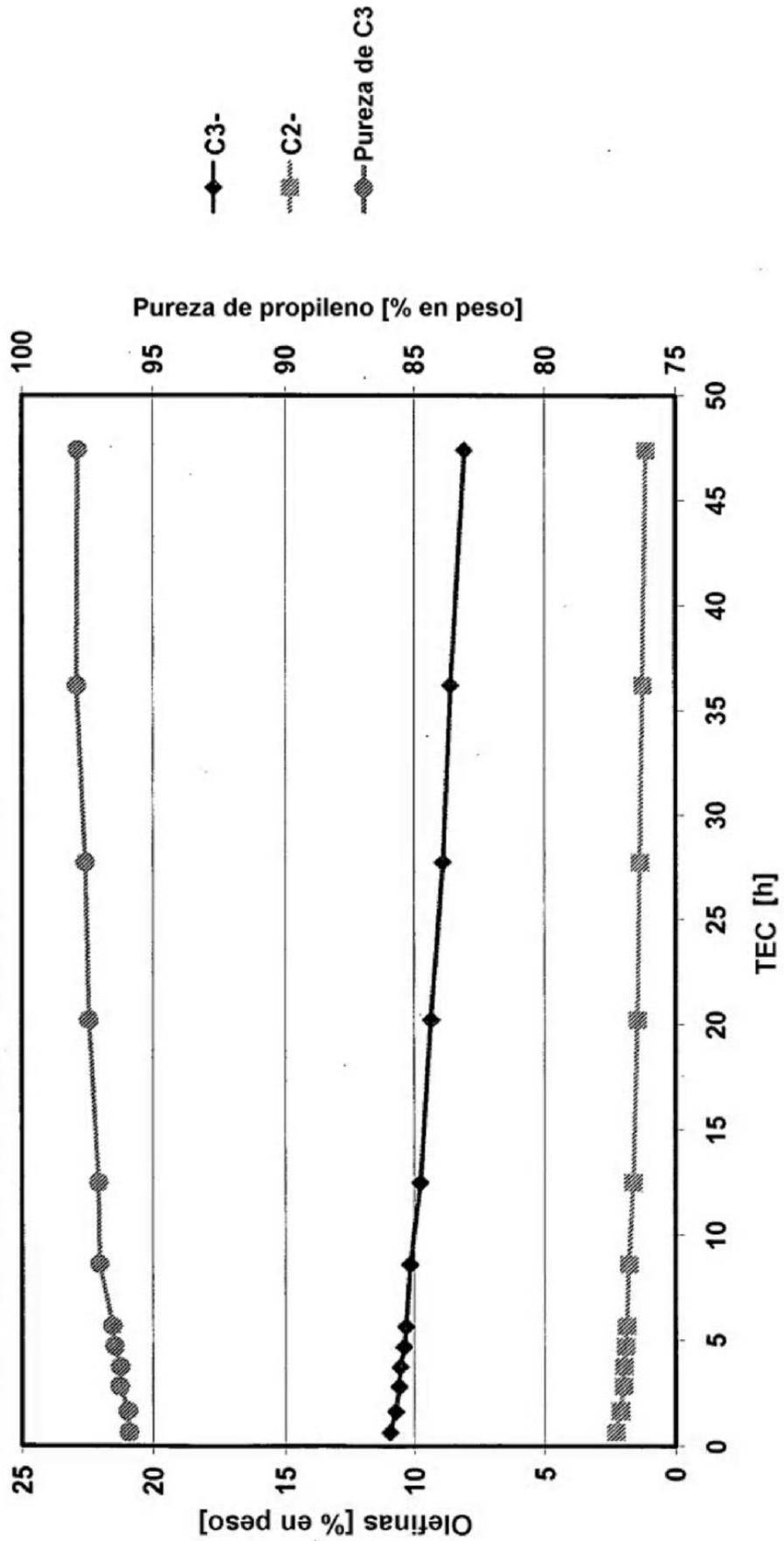


Figura 25: P34-061

parafinas : 67,7 ; olefinas : 24,0 ; dienos : 1,34 ; aromáticos : 6,94
 Condiciones : WHSV = 11,6 h⁻¹ ; P = 1,5 bares; T = 575°C

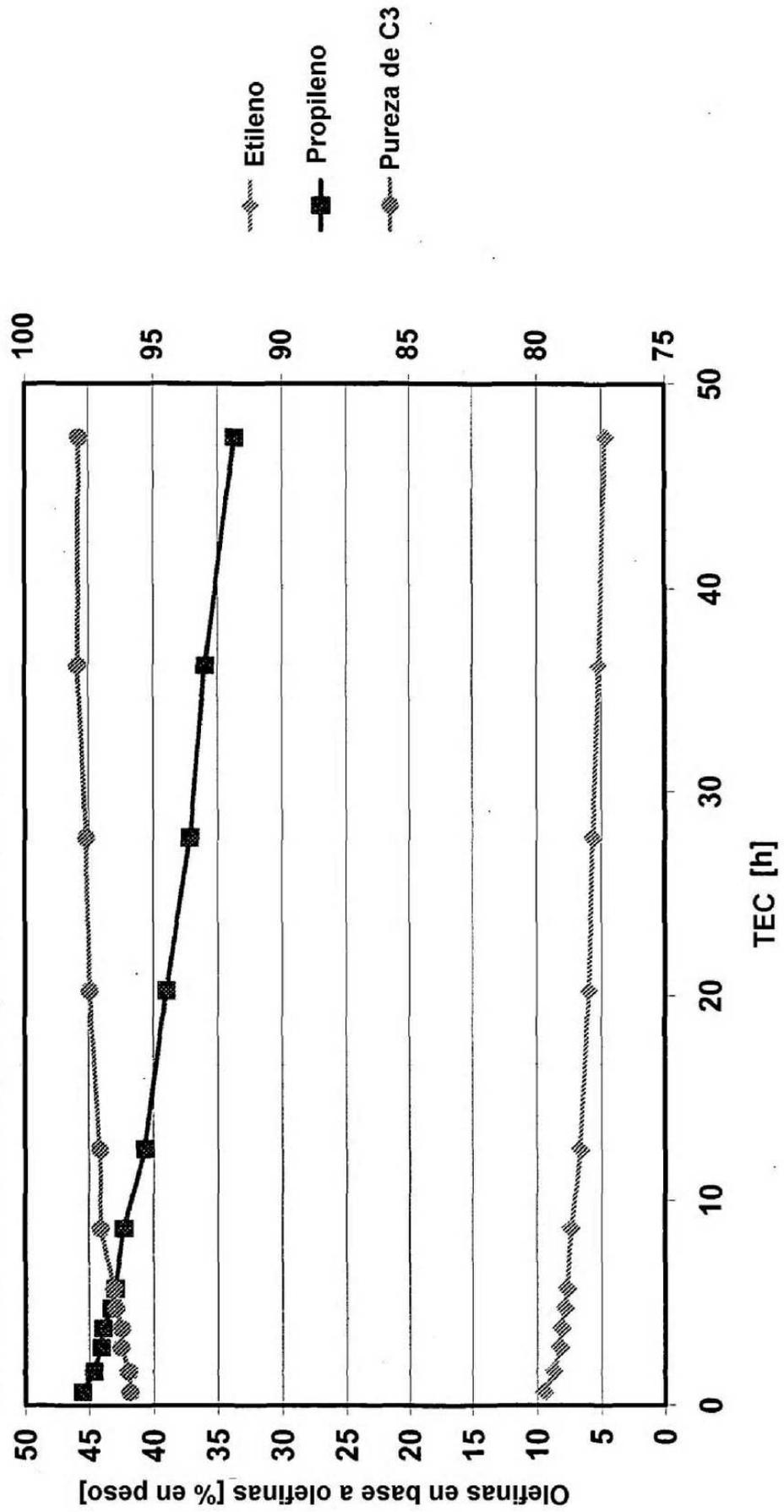


Figura 26: P34-061

parafinas : 67,7 ; olefinas : 24,0 ; dienos : 1,34 ; aromáticos : 6,94 % en peso
 Condiciones: WHSV = 11,6 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

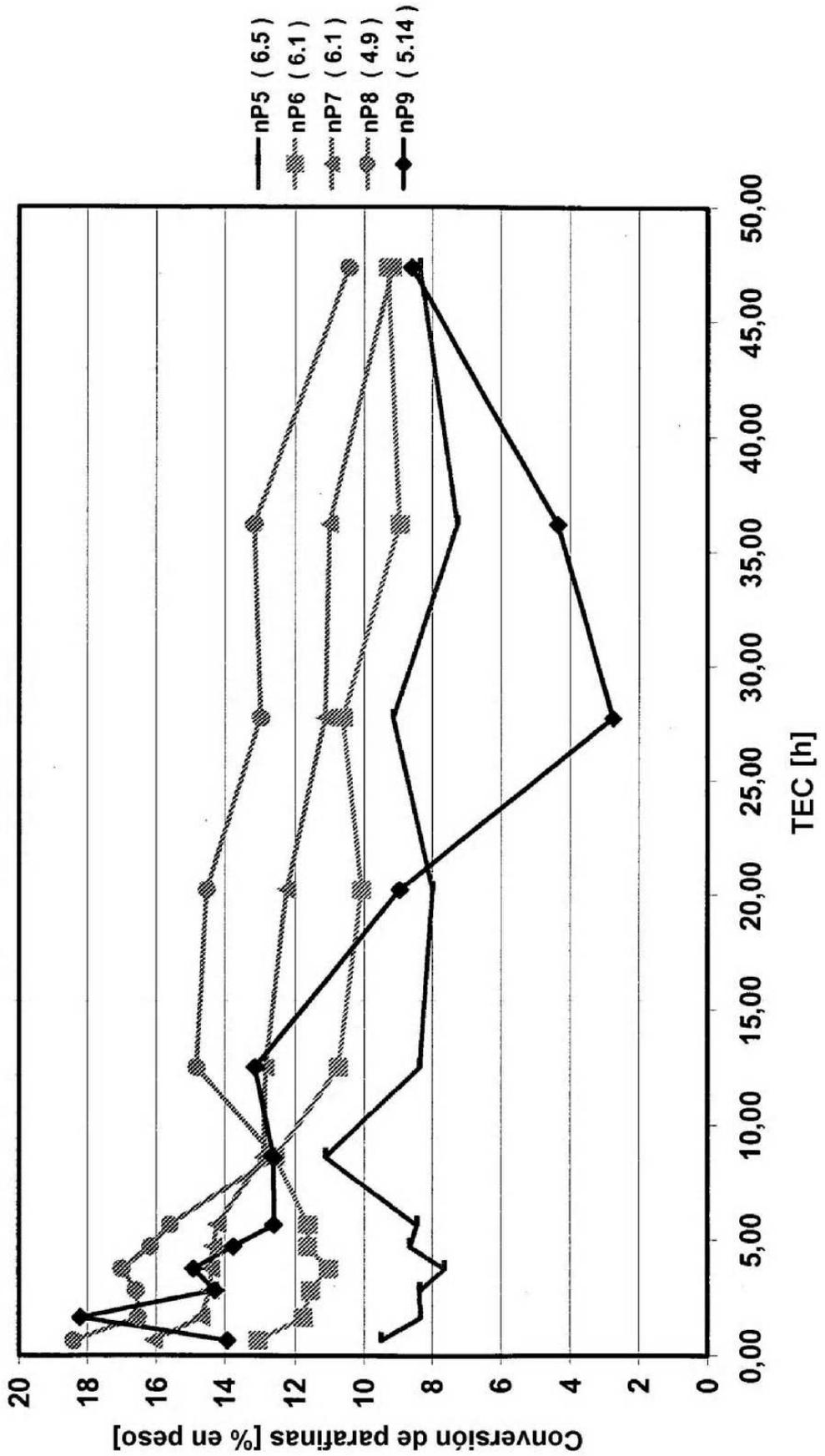


Figura 27: P34-061

parafinas : 67,7 ; olefinas : 24,0 ; dienos : 1,34 ; aromáticos : 6,94 % en peso
 Condiciones: WHSV = 11,6 h⁻¹ ; P = 1,5 bares; T = 575°C

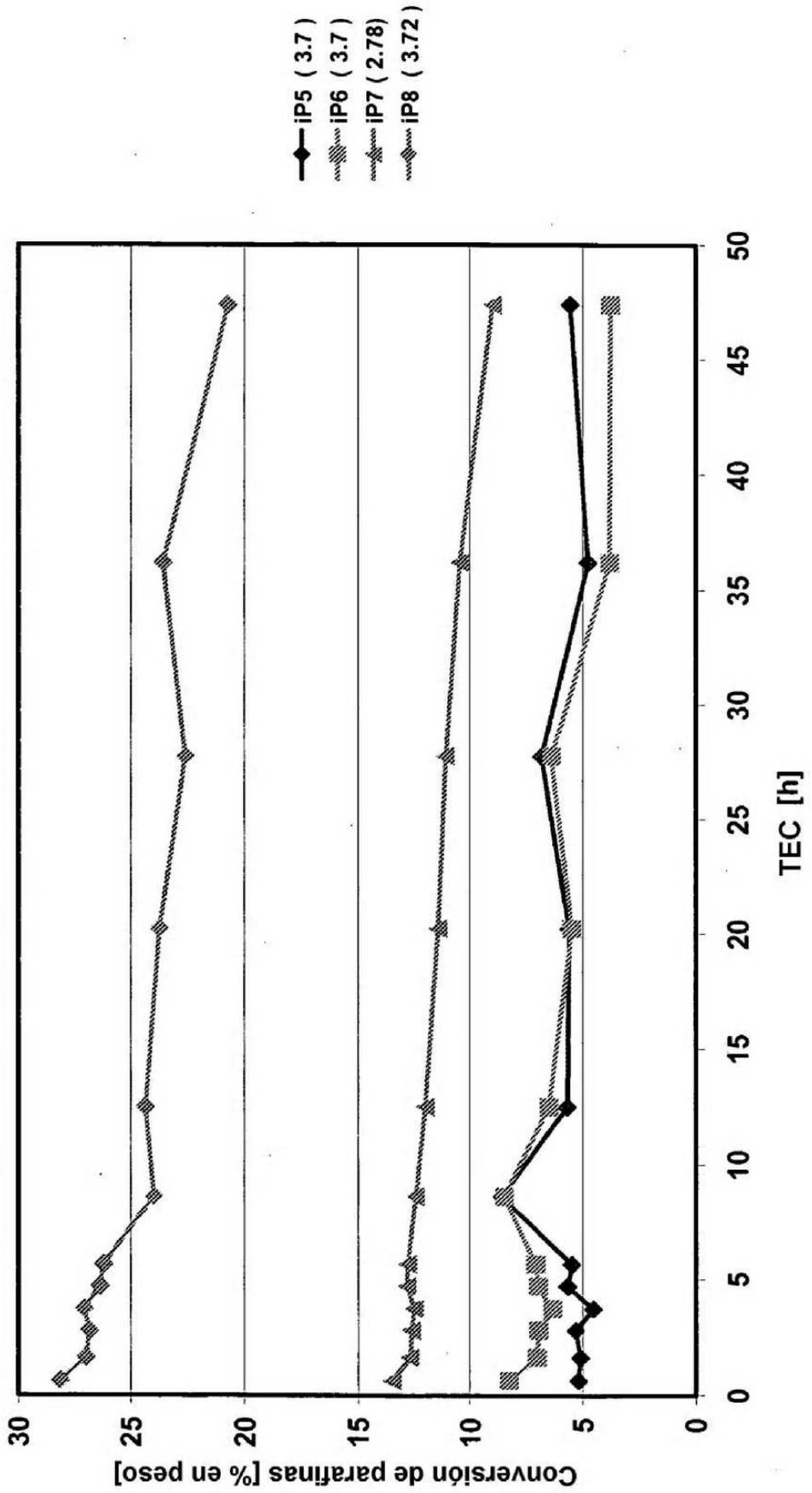


Figura 28: P34-062

parafinas : 63,2 ; olefinas : 36,8 ; dienos : 0,01 ; aromáticos : 0,00 % en peso
 Condiciones: WHSV = 11,6 h-1 ; P = 1,5 bares; T = 575°C

