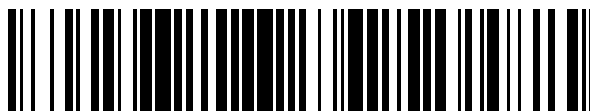


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 414**

51 Int. Cl.:
B01J 29/40 (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07290910 .4**
96 Fecha de presentación: **18.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1892229**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **Procedimiento de producción de propileno en presencia de un catalizador macroporoso que se presenta en forma de bolitas esféricas**

30 Prioridad:
24.08.2006 FR 0607494

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.11.2012

73 Titular/es:
**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
**PIGEAT, BRIGITTE;
COUPARD, VINCENT;
MAURY, SYLVIE y
DROUET, SERGE**

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 391 414 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

Procedimiento de producción de propileno en presencia de un catalizador macroporoso que se presenta en forma de bolitas esféricas

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere al dominio de la producción de propileno a partir de una carga hidrocarbonada que comprende al menos olefinas que tienen 4 átomos de carbono y al menos olefinas que tienen 5 átomos de carbono. Proviene ventajosamente dicha carga hidrocarbonada del corte olefínico C4/C5 obtenido de una unidad de vapocraqueo o también de cortes olefínicos C4 y gasolina obtenidos de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC) o también de una mezcla de dichos cortes obtenidos del vapocraqueo y del craqueo catalítico fluido. El procedimiento de producción de propileno de acuerdo con la invención utiliza al menos un catalizador en forma de bolitas esféricas preparado en presencia de un porógeno para crear dominios macroporosos en el interior de la porosidad de cada una de dichas bolitas.

10

15

Estado de la técnica anterior

Numerosas patentes y publicaciones se han interesado ya con respecto a la producción del propileno. En particular, el procedimiento divulgado en la solicitud internacional WO 01/04237 o en el documento EP-A-1 637 575 es un procedimiento de producción de propileno, en una etapa, realizado a partir de olefinas ligeras que utiliza un catalizador que comprende una zeolita ZSM-5. Este procedimiento utiliza una tecnología de lecho fluido que es costosa desde el punto de vista económico y requiere conducir un procedimiento relativamente delicado. Generalmente esta tecnología también conduce a pérdidas notables de catalizador por desgaste. Frecuentemente se han utilizado zeolitas de tipo estructural MFI, en particular la zeolita ZSM-5, en catalizadores para la realización del procedimiento de producción de propileno (WO 99/29805, EP-A-0.921.181, EP-A-0.921.179, EP-A-1.195.424). Generalmente, estas zeolitas también pueden presentar una proporción Si/Al elevada (de 180 a 1000) para limitar las reacciones de transferencia de hidrógeno responsables de la producción de dienos y de aromáticos. De manera general, incluso si el conjunto de estos procedimientos de producción de propileno descritos anteriormente conducen a rendimientos de propileno satisfactorios, la producción de subproductos, en particular la gasolina y los compuestos en C4 ricos en olefinas en los que, generalmente, el isobuteno no es despreciable en detrimento de la selectividad para el producto deseado, es decir el propileno.

20

25

30

La presente invención propone realizar un procedimiento de producción de propileno limitando la producción de dichos subproductos indeseables para favorecer la selectividad de la reacción hacia el propileno y aumentar de este modo la relación propileno/isobuteno para satisfacer las tendencias del mercado. El procedimiento de producción del propileno de acuerdo con la invención también presenta la ventaja de ser menos costoso en cuanto a consumo energético con respecto a los procedimientos anteriores: de hecho, se ha descubierto, de manera sorprendente, que para conseguir una producción idéntica de propileno (rendimiento idéntico en propileno), el procedimiento de acuerdo con la invención requiere, cuando la unidad de reacción funciona en lecho móvil, una cantidad de olefinas C4/C5 reciclada bastante menos considerable que la que se necesita para los procedimientos anteriores.

35

40

Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de conversión directa de una carga hidrocarbonada que comprende al menos olefinas que tienen 4 átomos de carbono y al menos olefinas que tienen 5 átomos de carbono para la producción de propileno, comprendiendo dicho procedimiento el paso de dicha carga dentro de al menos una unidad de reacción provista al menos de un catalizador que se presenta en forma de bolitas esféricas de un diámetro comprendido entre 1 y 3 mm, comprendiendo cada una de dichas bolitas esféricas al menos una zeolita y al menos un soporte a base de aluminio y presentando una distribución porosa tal que el volumen macroporoso medido por porosimetría de mercurio está comprendido entre 0,10 y 0,20 ml/g y el volumen mesoporoso medido por porosimetría de mercurio está comprendido entre 0,25 y 0,35 ml/g.

45

50

El procedimiento de acuerdo con la invención pretende la producción de propileno a partir de la conversión de una carga hidrocarbonada que comprende al menos olefinas que tienen 4 átomos de carbono por molécula y al menos olefinas que tienen 5 átomos de carbono por molécula. El procedimiento de acuerdo con la invención se dice que es un procedimiento de conversión directa de dicha carga durante la transformación de dicha carga para la producción de propileno que se realiza en una sola etapa dentro de al menos de una unidad de reacción la cual puede contener diversos reactores para mantener la temperatura de reacción constante o hacer que la temperatura no se desvíe más de ± 20 °C con respecto a dicha temperatura de reacción deseada.

55

60

De acuerdo con la invención, dicha carga tratada en la unidad de reacción para la producción de propileno proviene ventajosamente bien del corte olefínico C4/C5 obtenido de una unidad de vapocraqueo bien de cortes olefínicos C4 y gasolina obtenidos de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC) o también de una mezcla de dichos cortes obtenidos de vapocraqueo y de craqueo catalítico fluido. El vapocraqueo corresponde al craqueo al vapor de agua de diversos cortes hidrocarbonados, más a menudo de un corte denominado nafta de punto de ebullición comprendido entre 100 °C y 350 °C y produce mayoritariamente por olefinas, esencialmente etileno y propileno

65

aunque también olefinas con un número de átomos de carbono más elevado. El corte olefínico C4/C5 obtenido de una unidad de vapocraqueo se produce generalmente con un rendimiento que puede ir, según las cargas y las condiciones operativas, hasta un 10% en peso y no es inmediatamente recuperable. Constituye una carga de elección para convertirse en propileno en el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 Tratándose del corte olefínico C4 obtenido de una unidad de vapocraqueo y utilizado ventajosamente en el procedimiento de la invención, dicho corte puede ser ventajosamente un corte C4 bruto obtenido de la unidad de vapocraqueo y/o un corte olefínico C4 obtenido después del tratamiento de un corte C4 en bruto obtenido de la unidad de vapocraqueo, consistiendo dicho tratamiento en extraer compuestos diolefínicos, en particular butadieno, presentes en dicho corte C4 bruto, por absorción en un disolvente. Este tipo de procedimiento de extracción de compuestos diolefínicos, en particular del butadieno, se describe, por ejemplo, en la obra titulada Procédés de pétrochimie, tomo 1, capítulo III, página 224, 1985, edición Technip (A. Chauvel - G Lefebvre - L.Castex). Antes de introducirse al menos en dicha unidad de reacción provista al menos de dicho catalizador y realizando la transformación en propileno, dicho corte olefínico C4 obtenido de una unidad de vapocraqueo se introduce ventajosamente al menos en una unidad de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados de tipo dienos y acetilénicos residuales. El paso de dicho corte olefínico C4 obtenido de una unidad de vapocraqueo en dicha unidad de hidrogenación selectiva permite no solamente la conversión de diolefinas en mono-olefinas sino también la eliminación de compuestos acetilénicos los cuales se convierten en mono-olefinas. Dicha etapa de hidrogenación selectiva es facultativa cuando el corte olefínico C4 obtenido de la unidad de vapocraqueo se somete previamente a un tratamiento que consiste en extraer compuestos diolefínicos, en particular butadieno, presentes en dicho corte C4 bruto, por absorción en un disolvente como se ha indicado anteriormente, y porque el efluente obtenido de dicha unidad de extracción presenta una cantidad de compuestos diolefínicos inferior a 10000 ppm. Cuando el contenido en compuestos diolefínicos en el corte olefínico C4 obtenido de la unidad de vapocraqueo a tratar es considerable, es decir generalmente superior al 1,5% de la masa, dicha etapa de hidrogenación selectiva se efectúa utilizando diversos reactores en serie, por ejemplo dos, comprendiendo el efluente diolefinas no convertidas que, ventajosamente, al menos en parte, se reciclan en la entrada de la unidad de hidrogenación selectiva para permitir controlar también el calentamiento global de la reacción.

La unidad de hidrogenación selectiva funciona en presencia de hidrógeno que se introduce en dicha unidad de acuerdo con una cantidad que varía del 5% al 30% molar por encima de la cantidad estequiométrica de la reacción, preferentemente del 10% al 20% molar por encima de la cantidad estequiométrica, estando así la proporción molar H₂/(diolefinas + acetilénicos) comprendida entre 1,05 y 1,30, preferentemente entre 1,1 y 1,2.

El catalizador (o catalizadores) utilizado para realizar la etapa de hidrogenación selectiva se encuentra generalmente formado al menos por un metal del grupo VIII, preferentemente níquel o paladio, depositado al menos sobre un soporte a base de óxido refractario tal como aluminio. Cuando dicho metal del grupo VIII es el paladio, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 0,1% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,2% y el 0,6% en peso del catalizador. Cuando dicho metal del grupo VIII es el níquel, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 5% y el 25%, preferentemente entre el 7% y el 20% en peso del catalizador. Dicho catalizador presenta una superficie específica S_{BET} que permite limitar, en la superficie del catalizador, las reacciones de polimerización de hidrogenación selectiva, estando comprendida dicha superficie entre 5 y 140 m²/g.

La reacción de hidrogenación selectiva se realiza preferentemente en uno o varios reactores de lecho fijo, generalmente a flujo descendente para el primer reactor que realiza la reacción principal, es decir que realiza al menos el 60% de la conversión total, (es el caso en el que el efluente a convertir contiene más del 1,5% en peso de diolefinas), y generalmente a contra-corriente ascendente para los reactores secundarios que realizan la fase de acabado de la reacción. Las condiciones operativas dentro de la unidad de hidrogenación selectiva se seleccionan para que el efluente obtenido de dicha unidad permanezca en estado líquido: la temperatura en el interior de dicha unidad está comprendida entre 20 °C y 150 °C, la presión total está comprendida entre 0,5 bares y 4 MPa. La WH (proporción de flujo volumétrico horario a 15 °C de carga fresca líquida sobre el volumen de catalizador cargado) está comprendida entre 4 y 10 h⁻¹. La cantidad de compuestos poliinsaturados (diolefinas y/o acetilénicos) del efluente que sale de la etapa de hidrogenación selectiva está comprendida entre 10 ppm y 4000 ppm y preferencialmente entre 50 ppm y 1000 ppm.

El corte de gasolina olefínica obtenido de una unidad de vapocraqueo y utilizado ventajosamente en el procedimiento de la invención comprende mayoritariamente compuestos aromáticos (bencenos, toluenos, xilenos, etilbenceno), cicloolefinas y diolefinas (principalmente isopreno), alquenilaromáticos (compuestos aromáticos que presentan un grupo de instauración alquilo, tal como el estireno), parafinas y olefinas, representando los compuestos aromáticos del 40 al 60% en peso de dicho corte, representando las cicloolefinas y las diolefinas (principalmente el isopreno) del 20 al 30% en peso de dicho corte. Los compuestos hidrocarbonados C5 representan del 10 al 40% en peso de dicho corte de gasolina, preferentemente del 20 al 25% en peso de dicho corte de gasolina. Los compuestos poliinsaturados (compuestos diénicos y acetilénicos), presentes en dicho corte de gasolina olefínica inicial, se eliminan preferentemente, en parte al menos, haciendo pasar dicho corte al menos dentro de una unidad de hidrogenación selectiva, la cual está provista al menos de un catalizador, generalmente formado al menos por un metal del grupo VIII, preferentemente níquel o paladio, depositado al menos sobre un soporte a base de óxido refractario tal como aluminio. Cuando dicho metal del grupo VIII es el paladio, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 0,1% y el 5% en peso, preferentemente entre 0,2% y el 0,6% en peso, del catalizador. Cuando dicho metal del grupo VIII es el níquel, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 5% y el 25% en peso, preferentemente entre el 7% y el 20% en peso. Dicho catalizador

presenta una superficie específica S_{BET} que permite limitar las reacciones de polimerización de hidrogenación selectiva en la superficie del catalizador, estando dicha superficie comprendida entre 5 y 140 m²/g.

La unidad de hidrogenación selectiva funciona en presencia de hidrógeno que se introduce en dicha unidad de acuerdo con una cantidad que varía de 100 a 500 m³ normales de gas / m³ de carga líquida a 15 °C. La cantidad de hidrógeno utilizada es excedentaria para favorecer la conversión de especies poco reactivas, por ejemplo los compuestos estirénicos, presentes en dicho corte de gasolina olefínica obtenidos de la unidad de vapocraqueo.

La reacción de hidrogenación selectiva se realiza preferentemente en uno o varios reactores de lecho fijo, generalmente de flujo descendente para el primer reactor que realiza la reacción principal, es decir realiza al menos el 60% de la conversión total, (es el caso en el que el efluente a convertir contiene más del 1,5% en peso de diolefinas). Las condiciones operativas en el interior de la unidad de hidrogenación selectiva se seleccionan para que el efluente obtenido de dicha unidad permanezca en estado líquido. La temperatura en el interior de dicha unidad está comprendida entre 20 °C y 200 °C, la presión total está comprendida entre 0,5 y 4 MPa y la presión de hidrógeno es inferior a 2 MPa. La wh (proporción de caudal volumétrico horario a 15 °C de carga fresca líquida sobre el volumen de catalizador cargado) está comprendida entre 0,3 y 6 h⁻¹. El efluente que sale de dicha unidad de hidrogenación selectiva se introduce ventajosamente al menos en una columna de separación que permite recuperar una fracción ligera formada esencialmente (entre el 10 y el 40% del corte de gasolina inicial) por compuestos de 5 átomos de carbono donde al menos el 60% en peso son mono-olefinas C5 (penteno e isopenteno), pudiendo también dicha fracción ligera contener parafinas C5 así como hidrocarburos C6 y C4. Una fracción pesada formada mayoritariamente por compuestos aromáticos (benceno, tolueno, sileno, etilbenceno), compuestos olefínicos (olefinas C6) y compuestos ciclo-olefínicos (dihidro-ciclopentadieno y derivados alquilados) se extrae en la cola la columna de separación. Dicha fracción ligera es aquella que se utiliza para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

El FCC, significa el craqueo catalítico en lecho fluido de fracciones de petróleo de punto de ebullición superior a aproximadamente 350 °C, generalmente de un destilado al vacío, eventualmente de aceite desasfaltado o de un residuo atmosférico. La gasolina obtenida de un FCC corresponde a un corte de punto de ebullición generalmente comprendido entre 20 °C y 250 °C. Esta gasolina es relativamente rica en compuestos insaturados de tipo olefínico, monoolefinas y diolefinas (entre el 20 y el 50% en peso) y contiene azufre hasta valores que pueden alcanzar algunos % en peso. Dicho corte de gasolina obtenido de un FCC, donde un tercio en masa está constituido por un corte de ebullición entre 20 y 60 °C, se trata al menos en una unidad de hidrogenación selectiva, abreviada SHU. Después de la etapa SHU, se realiza una separación de compuestos ligeros, o descabezado, para extraer un corte de ebullición entre 20 y 60 °C y que comprende mayoritariamente, es decir al menos el 15% en peso, preferentemente al menos el 30% en peso, compuestos hidrocarbonados de 5 átomos de carbono. Este corte ligero es rico en monoolefinas (penteno e isopenteno) y constituye una carga de elección para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. El catalizador (o catalizadores) utilizado para realizar la etapa de hidrogenación selectiva (SHU) está generalmente formado al menos por un metal del grupo VIII, preferentemente níquel o paladio, depositado al menos sobre un soporte a base de óxido refractario tal como aluminio. Cuando dicho metal del grupo VIII es el paladio, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 0,1% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,2% y 0,6% en peso, del catalizador. Cuando dicho metal del grupo VIII es el níquel, la cantidad de metal está ventajosamente comprendida entre el 5% y el 25% en peso, preferentemente entre el 7% y el 20% en peso y el catalizador se sulfura para pasivar los átomos de níquel en la superficie. Dicho catalizador de hidrogenación selectiva presenta una superficie específica S_{BET} que permite limitar las reacciones de polimerización de hidrogenación selectiva en la superficie del catalizador, estando dicha superficie comprendida entre 5 y 140 m²/g. El hidrógeno se introduce en la unidad de hidrogenación selectiva de acuerdo con una cantidad que varía del 5% al 30% molar por encima de la cantidad estequiométrica de la reacción, preferentemente del 10% al 20% molar por encima de la cantidad estequiométrica. Las condiciones operativas en el interior de la unidad de hidrogenación selectiva se seleccionan para que el efluente obtenido de dicha unidad permanezca en estado líquido: la temperatura en el interior de dicha unidad está comprendida entre 120 °C y 200 °C, la presión total está comprendida entre 0,5 y 4 MPa. La wh (proporción de caudal volumétrico horario a 15 °C de carga fresca líquida sobre el volumen del catalizador cargado) está comprendida entre 4 y 10 h⁻¹.

El corte C4 obtenido del FCC corresponde a una fracción hidrocarbonada compuesta mayoritariamente, es decir al menos el 80% en peso, por moléculas de 4 átomos de carbono producidas por el FCC. Este corte representa generalmente del 4 al 10% en peso de la carga inicial tratada por el FCC. Este corte comprende al menos el 30% en peso de olefinas, preferentemente al menos el 60% en peso, siendo la proporción de mono-olefinas mayoritaria con respecto a la de las diolefinas. Las monoolefinas representan generalmente al menos el 98% de la fracción olefínica total. Dicho corte C4 obtenido de FCC también contiene hetero-elementos, generalmente de azufre presentes en una cantidad que representa de 5 a 50 ppm, en particular en forma de mercaptano, y/o de nitrógeno en forma de amoniaco y/o de acetonitrilo, presente generalmente en una cantidad que representa de 5 a 50 ppm. Los compuestos azufrados, en particular en forma de mercaptanos, se extraen, al menos en parte, de dicho corte obtenido del FCC, en el que están presentes por tratamiento de dicho corte en el interior de al menos de una unidad de puesta en contacto, que consiste en poner en contacto la sosa con dicho corte que contiene dichos compuestos azufrados, situándose aguas abajo de dicha unidad de puesta en contacto, al menos una unidad de lavado con agua y al menos un coalescente. La unidad de contacto está provista, por ejemplo, de MeroxTM extractivo o sulfrexTM; se trata de una columna de absorción que contiene una solución acuosa de sosa que tiene una concentración próxima al 10% molar. Esta etapa se realiza a una presión suficiente para que los reactivos permanezcan líquidos a una

temperatura comprendida entre 40 y 100 °C. El efluente obtenido de la etapa de puesta en contacto no contiene, preferentemente, más que 3 ppm de azufre. El efluente constituye, ventajosamente, al menos en parte, la carga introducida en la zona de reacción que realiza la transformación en propileno. La unidad de lavado con agua, situada aguas abajo de la unidad de puesta en contacto, realiza la eliminación de al menos el 80% en peso de las especies nitrogenadas presentes en el corte C4 obtenido del FCC. La etapa de puesta en contacto es particularmente ventajosa cuando el contenido en azufre del corte C4 obtenido del FCC es al menos igual a 5 ppm.

A continuación, el efluente empobrecido en compuestos azufrados se introduce ventajosamente al menos en una unidad de hidrogenación selectiva. El hidrógeno se introduce en la unidad de hidrogenación selectiva según una cantidad que varía del 5% al 30% molar por encima de la cantidad estequiométrica de la reacción, preferentemente del 10% al 20% molar por encima de la cantidad estequiométrica, estando de este modo la proporción molar H_2 /diolefinas comprendida entre 1,05 y 1,3 preferentemente entre 1,1 y 1,2.

El catalizador (o catalizadores) utilizado para realizar la etapa de hidrogenación selectiva se encuentra generalmente formado al menos por un metal del grupo VIII, preferentemente níquel o paladio, depositado al menos sobre un soporte a base de óxido refractario tal como aluminio. Cuando dicho metal del grupo VIII es el paladio, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 0,1% y el 5% en peso, preferentemente entre el 0,2% y 0,6% en peso, del catalizador. Cuando dicho metal del grupo VIII es el níquel, la cantidad de este metal está ventajosamente comprendida entre el 5% y el 25% en peso, preferentemente entre el 7% y el 20% en peso. Dicho catalizador presenta una superficie específica S_{BET} que permite limitar las reacciones de polimerización de hidrogenación selectiva, en la superficie del catalizador, estando dicha superficie comprendida entre 5 y 140 m^2/g .

La reacción de hidrogenación selectiva se realiza preferentemente en uno o varios reactores de lecho fijo, generalmente de flujo descendiente para el primer reactor cuando el efluente a convertir, empobrecido en compuestos azufrados, contiene más del 1,5 % en peso de diolefinas y generalmente una contra-corriente ascendente para los reactores secundarios cuando dicho efluente a convertir, empobrecido en compuestos azufrados, contiene menos del 1,5% en peso de diolefinas. Las condiciones operativas en el interior de la unidad de hidrogenación selectiva se seleccionan para que el afluente obtenido de dicha unidad permanezca en estado líquido: la temperatura en el interior de dicha unidad está comprendida entre 20 °C y 150 °C, la presión total está comprendida entre 0,5 a 4 MPa. La wh (proporción de caudal volumétrico horario a 15 °C de carga fresca líquida sobre el volumen del catalizador cargado) está comprendida entre 4 y 10 h^{-1} .

La carga hidrocarbonada que comprende al menos olefinas que tienen 4 átomos de carbono y al menos olefinas que tienen 5 átomos de carbono e introducida en dicha unidad de reacción, realizada para la producción de propileno, está compuesta mayoritariamente por compuestos monoolefínicos de 4 y 5 átomos de carbono, es decir del 20 al 100% en peso, preferentemente del 25 al 60% en peso de los compuestos mono-olefínicos de 4 y 5 átomos de carbono. Dicha carga hidrocarbonada también puede contener compuestos diolefínicos de 4 y/o 5 átomos de carbono que no representan preferentemente más del 1% en peso de dicha carga hidrocarbonada entrante en dicha zona de reacción. También pueden estar presentes compuestos olefínicos que tienen más de 5 átomos de carbono por molécula. En pequeñas cantidades pueden estar presentes compuestos que tienen al menos un heteroelemento, particularmente pueden estar presentes compuestos azufrados: que no representan más de 100 ppm de dicha carga hidrocarbonada entrante en dicha zona de reacción.

Una carga que presenta tal composición se obtiene ventajosamente mezclando un corte C4 y un corte C5 obtenidos de una unidad de vapocraqueo, mezclando un corte C4 y un corte de gasolina obtenidos de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC), mezclando un corte C4 obtenido de una unidad de vapocraqueo y un corte de gasolina obtenido de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC), mezclando un corte C4 obtenido de una unidad de vapocraqueo catalítico fluido (FCC) y un corte C5 obtenido de una unidad de vapocraqueo o también mezclando cortes C4/C5 obtenidos de una unidad de vapocraqueo y cortes C4 y de gasolina obtenidos de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC), presentando dichos cortes, obtenidos de una unidad de vapocraqueo y los obtenidos de una unidad de craqueo catalítico, las características de los cortes descritos anteriormente y previamente tratados de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente (hidrogenación selectiva, procedimiento de puesta en contacto).

La unidad de reacción que realiza la conversión de dicha carga hidrocarbonada para la producción de propileno y provista al menos de dicho catalizador se realiza a una temperatura comprendida entre 450 y 580 °C, a una presión operativa comprendida entre 0,01 y 0,5 MPa y a un pph (caudal másico horario de carga/masa de catalizador) comprendido entre 1 y 20 h^{-1} . Dicho catalizador se aplica en dicha unidad reacción funcionando bien en lecho móvil o bien en lecho fijo, preferentemente en lecho móvil.

El efluente obtenido de dicha unidad de reacción se fracciona para recibir por separado al menos una primera fracción que contiene el propileno buscado, al menos una segunda fracción que incluye hidrógeno, al menos una tercera fracción que incluye compuestos hidrocarbonados no aromáticos de 4, 5 y/o 6 átomos de carbono por molécula y al menos una cuarta fracción que incluye compuestos aromáticos de al menos 6 átomos y/o compuestos hidrocarbonados pesados que tiene al menos 7 átomos de carbono por molécula y generalmente al menos 9 átomos de carbono por molécula.

Dicha primera fracción que contiene el propileno también incluye, generalmente, del 5 a 7% en peso de propano. Ventajosamente, aguas abajo de la zona de recuperación de dicha primera fracción se coloca una unidad de separación de propileno para obtener una fracción hidrocarbonada cuya cantidad de propileno está aumentada. Dicha segunda fracción está constituida por hidrógeno, presente en una proporción que representa al menos el 7% en peso de dicha segunda fracción, la cual también contiene, ventajosamente, al menos el 60% en peso de etileno que puede aislarse de dicha segunda fracción para reciclarse como producto intermedio petroquímico. Dicha segunda fracción se recicla ventajosamente aguas arriba de dicha unidad de reacción para aumentar la cantidad de propileno formado. Dicha tercera fracción, que incluye compuestos hidrocarbonados no aromáticos de 4, 5 y/o 6 átomos de carbono por molécula, se recicla ventajosamente, al menos en parte, aguas arriba de dicha unidad de reacción cuando esta funciona en lecho móvil. Contiene compuestos olefínicos que no han reaccionado. También contiene parafinas inertes cuyo reciclado en la entrada de la zona de reacción permite aumentar la selectividad del catalizador sobre el propileno por descenso de la presión parcial de olefina. De manera preferida, la proporción de dicha tercera fracción que se recicla es tal que la proporción {flujo másico de la tercera fracción en la entrada de dicha zona de reacción/flujo másico de la carga hidrocarbonada fresca que entra en dicha unidad de reacción antes de mezclar con las fracciones recicladas}, denominada tasa de reciclaje, está comprendida entre 0,5 y 2, preferentemente entre 0,5 y 1,0. El reciclaje de una parte, al menos de dicha tercera fracción, permite, al menos en parte, preferentemente la totalidad, la reintroducción de olefinas no convertidas en dicha unidad de reacción así como productos secundarios no deseados formados durante la reacción de conversión y que conviene convertir en propileno. Una tasa de reciclaje considerable desencadena un consumo energético elevado y por tanto es perjudicial para la viabilidad económica del procedimiento, más aún una tasa de reciclado elevada, es decir superior a 1,5, preferentemente superior a 2 es la consecuencia de un catalizador generalmente poco activo.

El catalizador, empleado en cada uno de los reactores de la unidad de reacción del procedimiento de la invención, se presenta en forma de bolitas esféricas que tienen una doble porosidad medida por porosimetría de mercurio: una macroporosidad caracterizada por un volumen de mercurio macroporoso comprendido en un intervalo que varía de 0,10 a 0,20 ml/g y preferentemente en un intervalo que varía de 0,12 a 0,18 ml/g y una mesoporosidad caracterizada por un volumen de mercurio mesoporoso comprendido en un intervalo que varía de 0,25 a 0,35 ml/g preferentemente en un intervalo que varía de 0,25 a 0,35 ml/g. La macroporosidad también se caracteriza por la presencia de dominios macroporosos de más de 50 nm, preferentemente de más de 100 nm y/o resulta de una macroporosidad textural intraparticular, la mesoporosidad también se caracteriza por la presencia de dominios mesoporosos comprendidos en un intervalo que varía de 7 a 50 nm y preferentemente en un intervalo que varía de 8 a 10 nm. La proporción de volumen poroso de dichas bolitas que tienen un tamaño de poro inferior a 20 nm está comprendida entre el 60 y el 70%.

El análisis porosimétrico de mercurio corresponde a la intrusión de un volumen de mercurio característico de la existencia de mesoporos y macroporos en dicho catalizador según la norma ASTM D4284-83 a una presión máxima de 4000 bares, utilizando una tensión de superficie de 484 dinas/cm y un ángulo de contacto de 140 °C (valor seleccionado siguiendo las recomendaciones del trabajo "Technique de l'ingénieur, traite analyse et caractérisation", página 1050, escrito por J. Charpin y B. Rasneur) y estando los poros superpuestos de forma cilíndrica. Esta técnica permite acceder al valor del volumen de mercurio mesoporoso definido como el volumen de mercurio adsorbido por el conjunto de poros que tienen un diámetro comprendido en el intervalo de mesoporos, es decir, comprendido entre 3,6 y 50 nm. Asimismo, el volumen de mercurio macroporoso se define como el volumen de mercurio adsorbido por el conjunto de poros que tienen un diámetro superior a 50 nm.

De acuerdo con la invención, la zeolita presente en cada una de dichas bolitas esféricas que forman el catalizador se selecciona preferentemente entre las zeolitas de tipo estructural MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWW y NES y más preferentemente se trata de una zeolita de tipo estructural MFI, en partícula la zeolita ZSM-5. Dicha zeolita también puede, ventajosamente, seleccionarse entre las zeolitas NU-85, NU-86 e IM-5. De manera ventajosa, dicha zeolita presente en cada una de dichas bolitas esféricas que forman el catalizador tiene una proporción Si/Al comprendida entre 50 y 500 y muy ventajosamente comprendida entre 70 y 140. Dicha zeolita está dispersa en un soporte a base de aluminio en el interior de cada una de dichas bolitas esféricas que forman el catalizador. La proporción de zeolita en cada una de dichas bolitas que forman el catalizador está comprendida entre el 15 y el 90% en peso, preferentemente entre el 30 y el 80% en peso y de manera más preferida entre el 35 y el 50% en peso, estando el resto constituido por soporte a base de aluminio.

De acuerdo con la invención, dichas bolitas esféricas que constituyen dicho catalizador empleado en el procedimiento de la invención tienen un diámetro comprendido entre 1 y 3 mm, preferentemente comprendido entre 1,8 y 2,2 mm. La morfología y la distribución en tamaño de las bolitas se establecen por análisis de fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). El catalizador presenta una superficie específica S_{BET} comprendida entre 290 y 350 m²/g. Presenta una resistencia mecánica medida por el aplastamiento grano a grano (AGG), según el método ASTM D4179-88a, de tal manera que el que AGG sea al menos igual a 10 N y preferentemente al menos igual a 20 N.

El catalizador se prepara de acuerdo con un procedimiento que comprende a) la preparación de al menos una emulsión formada al menos por un porógeno, agua y un tensioactivo b) la preparación de una suspensión formada por agua, ácido, una fuente de aluminio, al menos una zeolita y dicha emulsión preparada durante la etapa a), c) la formación de gotitas por coagulación que consiste en i) hacer pasar dicha suspensión formada en b) dentro de un

recipiente de drenaje constituido por boquillas cada una con un orificio de tamaño calibrado para formar gotitas ii) hacer pasar, según un movimiento descendiente, dichas gotitas dentro de una columna que contiene una fase superior constituida por una fase orgánica y una fase inferior constituida por una fase acuosa básica, estando la interfaz fase orgánica-fase acuosa constituida por un tensioactivo, para recoger las bolitas esféricas, d) el secado de dichas bolitas y e) la calcinación de dichas bolitas.

Para la preparación de la emulsión de acuerdo con la etapa a), el porógeno, utilizado para formar poros en las bolitas del catalizador final, es un corte de petróleo, preferentemente un corte de queroseno parafínico que tiene de 10 a 14 átomos de carbono, formado por parafinas normales e iso-parafinas y que presenta un punto de ebullición comprendido entre 220 y 350 °C. Ventajosamente, como porógeno, se utiliza un compuesto comercial, el isano®, cuya composición comprende varios compuestos aromáticos. El tensioactivo, utilizado para la preparación de la emulsión, es un agente emulsionante no iónico. Se selecciona para garantizar la estabilidad de la emulsión. Es esencial que pueda eliminarse por combustión y que sea líquido a temperatura ambiente. Generalmente, como tensioactivo, se selecciona un compuesto comercializado, el Galoryl®, vendido por el *Comptoir Français des Produits Industriels*. La mezcla de agua, porógeno y tensioactivo se realiza a temperatura ambiente durante un tiempo preferentemente comprendido entre 10 y 15 minutos.

La preparación de la suspensión de acuerdo con la etapa b) consiste, en primer lugar, en mezclar el agua, el ácido y la fuente de alúmina y después en introducir, en la mezcla así formada, al menos una zeolita y finalmente en introducir la emulsión formada durante la etapa

a). La mezcla de agua, ácido y fuente de alúmina se realiza a temperatura ambiente. El agua y el ácido se mezclan simultáneamente y posteriormente se introduce la fuente de alúmina. El ácido empleado para la preparación de la suspensión se selecciona ventajosamente entre los ácidos fuertes, preferentemente ácido nítrico y ácido sulfúrico. De manera muy ventajosa, se utiliza ácido nítrico y en particular ácido nítrico al 59,68% en peso. De manera preferida, se utiliza una mezcla de ácido nítrico y de ácido fosfórico. La fuente de alúmina, empleada para la preparación de la suspensión, se selecciona preferentemente del grupo formado por hidralgilita, bayerita, seudobohemita, geles amorfos, aluminios denominados de transición que comprenden al menos una fase tomada del grupo que comprende las fases rho, chi, eta, gamma, kappa, zeta y alfa. De manera muy preferida, dicha fuente de alúmina es una seudobohemita, por ejemplo PURAL SB3® comercializado por la sociedad SASOL. La preparación de la suspensión continúa introduciendo al menos una zeolita, en forma de polvo, en la mezcla que contiene el agua, el ácido y la fuente de aluminio, a temperatura ambiente. La zeolita empleada para la preparación de la suspensión puede encontrarse indiferentemente en su forma de síntesis bruta, en forma de intercambio o en forma calcinada (forma de hidrógeno). La preparación de la suspensión concluye por la introducción de la emulsión preparada durante la etapa a) en la mezcla {agua, ácido, fuente de alúmina, zeolita}. Dicha suspensión se agita energicamente hasta que la viscosidad de dicha suspensión esté comprendida entre 250 y 400 mPa.s. La agitación energética se realiza preferentemente entre 1100 y 1900 vueltas/minuto y muy preferentemente entre 1400 y 1700 vueltas/minuto durante unos diez minutos, generalmente entre 10 y 15 minutos y después la velocidad de agitación se reduce para estar comprendida preferentemente entre 550 y 700 vueltas/minuto hasta que la viscosidad de dicha suspensión esté comprendida entre 250 y 400 mPa.s. De esta manera, la suspensión presenta las propiedades reológicas adaptadas para vertirse a través de las boquillas del recipiente de drenaje empleado durante la etapa c) de formación del catalizador por coagulación de gotitas. La viscosidad de dicha suspensión se mide mediante un reómetro plano-plano para un gradiente de velocidad de cizalla de 100 s^{-1} . La viscosidad medida es la viscosidad relativa.

Las velocidades de agitación son las obtenidas mediante un agitador ER550 de la sociedad Euromélanges. El motor funciona con corriente continua monofásica de 220 voltios, la potencia es igual a 0,55 kW a 3000 vueltas/min.

De acuerdo con el procedimiento de preparación del catalizador empleado en el procedimiento de conversión de acuerdo con la invención, las cantidades de los diferentes reactivos presentes en la emulsión y en la suspensión son tales que:

- la tasa de porógeno igual a la masa de porógeno sobre la masa de agua utilizada en la emulsión y el agua utilizada en la suspensión está comprendida entre el 1,5 y el 8% másico, preferentemente entre el 2 y el 7,5 másico. El agua presente en los compuestos utilizados en la emulsión y la suspensión, particularmente la fuente de alúmina y la zeolita, no intervienen para el cálculo de la tasa de porógeno.
- la proporción de tensioactivo, presente en la emulsión, y calculada como igual a la masa de tensioactivo sobre la masa de porógeno está comprendida entre el 1 y el 10% másico, preferentemente entre el 4 y 8% en peso y de manera muy preferida entre el 5 y 7% en peso, excluyéndose el 7 del intervalo 5-7.
- la proporción de agua presente en la suspensión (tras la introducción de la emulsión en la suspensión) es tal que la proporción de masa seca (correspondiente a la masa de polvo, es decir la fuente de alúmina y la zeolita deshidratada) sobre la masa de agua total está comprendida entre el 20 y 30% en peso, preferentemente entre el 20 y 28% en peso.

- la cantidad de agua utilizada en la emulsión representa del 9 al 11% en peso de la cantidad de agua total utilizada en la suspensión.
- 5 - la tasa de ácido, utilizada en la suspensión, igual al producto de la concentración (% en peso) de dicho ácido por la masa de dicho ácido con respecto a la masa seca de la fuente de alúmina está comprendida entre el 10 y el 15% en peso.
- la proporción de zeolita, presente en la suspensión, y calculada como igual a la proporción de la masa seca de la zeolita sobre la masa seca de la fuente de alúmina y de la zeolita está comprendida entre el 10 y 50%
10 en peso, preferentemente entre el 30 y 55% en peso y de manera más preferida entre el 35 y 50% en peso.
- la proporción del ácido fosfórico, introducida ventajosamente con el ácido nítrico, es tal que la proporción en peso de P_2O_5 /fuente de alúmina seca está comprendida entre el 1 y el 5% en peso.
- 15 La masa seca de la fuente de alúmina y la de la zeolita pueden conseguirse midiendo la pérdida por calcinación (PAF, *Perte au Feu*) de cada uno de estos polvos.

La formación de gotitas por coagulación consiste durante una primera etapa en i) hacer pasar dicha suspensión preparada durante la etapa b) a un recipiente de drenaje constituido por boquillas, teniendo cada una de dichas boquillas un orificio de un tamaño calibrado para formar gotitas. Dicho recipiente de drenaje se coloca en el cabezal de una columna que contiene una fase superior constituida por una fase orgánica y una fase inferior constituida por una fase acuosa básica, estando constituida la interfaz fase orgánica - fase acuosa por un tensioactivo. Cada una de estas boquillas presenta un orificio de tamaño calibrado para formar gotitas de diámetro comprendido entre aproximadamente 2 y 3 mm. El tamaño de las gotitas obtenidas no depende solo del diámetro interior de las boquillas (fenómeno de humectación), el cual es, en general, de aproximadamente 1 mm, sino también de la forma en sección circular de dichas boquillas en sus extremos. Las gotitas así formadas atraviesan, de acuerdo con la etapa ii) de la formación de gotitas por coagulación, según un movimiento descendente, dicha columna que contiene una fase superior constituida por una fase orgánica y una fase inferior constituida por una fase acuosa, estando constituida la interfaz fase orgánica - fase acuosa por un tensioactivo, para recoger las bolitas esféricas que tienen un diámetro comprendido entre aproximadamente 2 y 3 mm. Dicha fase orgánica se selecciona de tal manera que presenta una masa volumétrica, ligeramente inferior a la del agua. De manera preferida, la fase orgánica se selecciona de manera que la masa volumétrica esté comprendida entre 0,7 y 0,9 $kg.m^{-3}$ a 15 °C. Dicha fase orgánica se selecciona de tal manera que la tensión superficial entre dicha fase orgánica y dicha fase acuosa básica sea elevada, generalmente comprendida entre 60.10^{-3} y 80.10^{-3} N/m. Ventajosamente, como fase orgánica, se selecciona un corte de petróleo, preferentemente un corte de queroseno parafínico, en particular el isano®. El tensioactivo que separa las fases orgánica y acuosa es preferentemente un TA catiónico. Preferentemente, se utiliza el amonil BR 1244™, un bromuro de alquil dimetil bencilamonio en solución acuosa, comercializado por la sociedad SEPIC SA. La fase acuosa básica que constituye la parte inferior de la columna es ventajosamente una solución básica que tiene una concentración de amoniaco comprendida entre 25 y 33 $g.l^{-1}$, preferentemente entre 27 y 29 $g.l^{-1}$. Dicha solución acuosa básica presente un pH comprendido entre 8 y 10.

La columna, utilizada para la formación de gotitas por coagulación, se prepara introduciendo primero dicha fase orgánica, preferentemente el isano®, después dicha solución acuosa básica, preferentemente dicha solución amoniaca y finalmente dicho tensioactivo, preferentemente el amonil BR 1244. El tensioactivo puede introducirse bien directamente en dicha solución acuosa básica o bien introducirse en dicha columna por inyección continua. El volumen de dicha columna está constituido hasta un volumen de dicho tensioactivo al 1%, hasta un volumen de aire al 4% y del 6 al 10% de volumen de dicha fase orgánica, estando el resto ocupado por dicha fase acuosa básica.

La velocidad de caída de las gotitas en la columna es tal que conservan su forma esférica para obtener bolitas esféricas con un diámetro comprendido entre 1 y 3 mm, preferentemente entre 1,8 y 2 mm. Las gotitas, sometidas a las fuerzas de Van der Waals atravesando dicha solución acuosa, son rígidas y se agregan entre sí. Dando como resultado la formación de bolitas a la salida de dicha columna. Después, dichas bolitas son arrastradas por un flujo de dicha fase acuosa básica, preferentemente por un flujo de amoniaco, se recuperan y se separan de dicha fase acuosa sobre un tamiz. La solución acuosa amoniaca recuperada se recicla ventajosamente en dicha columna utilizada para formar las gotitas por coagulación.

De acuerdo con la etapa d) del procedimiento de preparación del catalizador empleado en el procedimiento de conversión de acuerdo con la invención, dichas bolitas se secan en una campana oxigenada a temperatura ambiente y después se secan en una estufa a una temperatura comprendida entre 60 y 120 °C. Cada secado en la campana y en la estufa dura generalmente entre 10 y 20 horas.

Después, las bolitas se calcinan, de acuerdo con la etapa e) del procedimiento de preparación del catalizador empleado en el procedimiento de conversión de acuerdo con la invención, a una temperatura comprendida entre 500 y 800 °C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 550 y 700 °C. La calcinación dura generalmente algunas horas, preferentemente entre 3 y 5 horas.

La unidad de reacción provista con dicho catalizador en forma de bolitas esféricas para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, funciona en lecho móvil o en lecho fijo. Cuando funciona en lecho fijo o en lecho móvil, para eliminar el coque depositado en su superficie durante la reacción, el catalizador se regenera periódicamente y dicha unidad realiza, de manera alternativa, la reacción para la producción de propileno y la regeneración de dicho catalizador. La fase de regeneración comprende generalmente una fase de combustión de los depósitos carbonados formados sobre el catalizador, usando, por ejemplo, una mezcla de aire/nitrógeno o de aire empobrecido en oxígeno (particularmente por recirculación de humos) o simplemente de aire, dicha fase de combustión generalmente utiliza una temperatura comprendida entre 400 °C y 650 °C, siendo más frecuentemente la presión aproximadamente la presión utilizada en la unidad de reacción. Después de dicha fase de combustión se realiza una calcinación con aire seco, eventualmente diluido con nitrógeno, a una temperatura comprendida entre 500 y 600 °C.

La invención se comprenderá mejor tras la lectura del modo de realización indicado a continuación, el cual se proporciona a modo ilustrativo, la presente invención no se limita solo a ese modo de realización.

Un corte olefínico C4 obtenido de una unidad de vapocraqueo y tal y como se ha caracterizado anteriormente se dirige por la línea (6) hacia una unidad de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados (22) donde también se introduce hidrógeno por la línea (6a). Dicha unidad de hidrogenación selectiva funciona en tales condiciones que el efluente (7) resultante de la conversión de compuestos poliinsaturados en compuestos mono-olefínicos en el interior de la unidad (22) presenta una cantidad de compuestos poliinsaturados comprendida entre 10 ppm y 4000 ppm y preferentemente entre 50 ppm y 1000 ppm.

Un corte de gasolina olefínica obtenida de una unidad de vapocraqueo y tal y como se ha caracterizado anteriormente se dirige por la línea (8) hacia una unidad de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados (23) en la que el hidrógeno también se introduce por la línea (8a). El efluente (9) que sale de dicha unidad (23) se introduce en una unidad de destilación (24) que realiza la separación de una fracción ligera (10) y una fracción pesada (11). Dicha fracción ligera está formada esencialmente, es decir del 10 al 40% en peso del corte de gasolina inicial, de compuestos de 5 átomos de carbono con al menos el 60% en peso de mono-olefinas C5 (penteno e isopenteno). La fracción pesada (11) está formada por compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etilbenceno), olefínicos (olefinas C6) y cicloolefínicos (dihidro-diciclopentadieno y derivados alquilados).

Un corte de gasolina obtenido del FCC es tal y como se ha caracterizado anteriormente en la descripción y se dirige por la línea (2) hacia una unidad de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados (20) donde el hidrógeno también se introduce por la línea (2a). El efluente (3) que sale de dicha unidad (20) se introduce en una unidad de separación (21) que permite extraer una fracción ligera (4) que comprende mayoritariamente compuestos hidrocarbonados de 5 átomos de carbono y en particular mono-olefinas C5, es decir penteno e isopenteno. Una fracción pesada (5) formada de compuestos parafínicos, olefínicos y aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etilbenceno) también se extrae en la cola de la unidad (21).

Un corte C4 obtenido del FCC y tal y como se ha caracterizado anteriormente en la descripción, se dirige por la línea (12) hacia una unidad de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados (25) donde el hidrógeno también se introduce por la línea (12a). El corte (12) puede eliminarse ventajosamente de los espacios azufrados reactivos que lo componen antes de introducirse en dicha unidad de hidrogenación selectiva (25). El efluente (13) obtenido de la unidad (25) contiene olefinas C4 (buteno-2, isobuteno, buteno-1) y parafinas C4 (isobutano, butano).

Los efluentes (7), (10), (13) y (4) se mezclan aguas arriba de la unidad de reacción (30) para formar la carga (14a) a convertir en propileno. Dicha carga se introduce en la unidad de reacción (30) provista al menos de un catalizador, dicha unidad funcional es en lecho móvil. El efluente (15) que sale de dicha unidad (30) se introduce en una unidad de separación (31) donde se recogen cuatro flujos distintos. El flujo del cabezal (16) es rico en hidrógeno y también contiene etileno. El flujo (17) incluye el propileno buscado. Un flujo (18) formado por olefinas no convertidas en dicha unidad (30) y productos secundarios formados en dicha unidad (30) se recicla en parte aguas arriba de dicha unidad (30) por la línea (18a) mientras que el flujo (18b) que contiene mayoritariamente parafinas C4 y/o C5 constituye el purgado. La cara completa, que integra el flujo (18a) reciclado, aguas arriba de dicha unidad (30) está constituida por el flujo (14b).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1 (invención): preparación del catalizador C1 que tiene una tasa de porógeno igual al 2,0% en peso.

Introduciendo en un matraz de un litro, 244 g de agua, 49 g de porógeno, constituido por isano y 2,9 g de tensioactivo constituido por galoril se prepara una emulsión. La mezcla se agita a 500 vueltas/min durante 15 minutos.

Introduciendo en un matraz de 4 litros, 2198 g de agua permutada y 69 g de ácido nítrico al 59,68% en peso, se prepara una emulsión agitando la mezcla durante 5 min a 400 vueltas/min. A continuación, se añaden 450 g de PURAL SB3 (pérdida por calcinación = 26,10%) y la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3} se agita a 1600 vueltas/min durante 14 minutos. A continuación, a la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3} se le añaden 332 g de zeolita ZSM-5 en forma H a una proporción Si/Al igual a 140, comercializada por la sociedad Zeolyst, la mezcla resultante se agita a 1600 vueltas/min durante 3 min y después a dicha mezcla se añade la emulsión formada por agua, isano y galoril. El conjunto se agita a 1600 vueltas/min durante 13 min y después se reduce la velocidad de agitación a 625 vueltas/min durante 70 min. A continuación, la viscosidad de dicha mezcla se

mide mediante un reómetro plano-plano para un gradiente de velocidad de cizalla de 100 s^{-1} y es igual a 270 mPa.s.

Para la formación de gotitas por coagulación, se utiliza una columna de vidrio de 9,4 litros. Dicha columna se carga con 7 litros de una solución de amoníaco que tiene una concentración igual a 28 g/l, con 0,4 litros de una solución de amonil al 1% en peso y con 0,7 litros de isano. La columna se instala sobre un recipiente de drenaje constituido por boquillas, cada una provista de un orificio circular con un diámetro igual a 1 mm. La suspensión se introduce en dicho recipiente de drenaje, siendo el flujo de drenaje de tal manera que 80 gotitas drenan por minuto y por boquilla. Las gotitas caen a continuación a la fase de isano y después a la fase de amoníaco a 28 g/l, estando constituida por amonil la interfaz fase de isano - fase de amoníaco. Las bolitas así obtenidas se colocan en una campana oxigenada a temperatura ambiente durante una noche para efectuar un primer secado suave y a continuación se colocan en una estufa durante una noche a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Las bolitas secas se calcinan durante 2 horas en un horno de mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera se obtiene el catalizador C1 cuyas características texturales y mecánicas se proporcionan en la tabla 1. Presenta una resistencia mecánica de tal manera que el aplastamiento grano a grano (EGG) es igual a 26 N.

15 Ejemplo 2 (invención): preparación del catalizador C2 que tiene una tasa de porógeno igual al 4,0% en peso.

Introduciendo en un matraz de un litro, 247 g de agua, 99 g de porógeno, constituido por isano y 5,9 g de tensioactivo, constituido por galoril, se prepara una emulsión. La mezcla se agita a 500 vueltas/min durante 15 minutos.

20 Introduciendo en un matraz de 4 litros, 2219 g de agua permutada y 73 g de ácido nítrico al 59,68% en peso, se prepara una suspensión agitando la mezcla a 400 vueltas/min durante 5 min. A continuación se añaden 450 g de PURAL SB3 (pérdida por calcinación = 26,10%) y la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3} se agita a 1600 vueltas/min durante 14 minutos. A continuación, a la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3}, se añaden 343 g de zeolita ZSM-5 en forma H a una proporción Si/Al igual a 140 y comercializada por la sociedad Zeolyst, la mezcla resultante se agita a 1600 vueltas/min durante 3 min y después, la emulsión formada por agua, isano y galoril, se añade a dicha mezcla. El conjunto se agita a 1600 vueltas/min durante 13 min y después se reduce la velocidad de agitación a 625 vueltas/min durante 70 min. A continuación la viscosidad de dicha mezcla se mide mediante un reómetro plano-plano para un gradiente de velocidad de cizalla de 100 s^{-1} y es igual a 320 mPa.s.

30 Para formar gotitas por coagulación, se utiliza una columna de vidrio de 9,4 litros. Dicha columna se carga con 7 litros de una solución de amoníaco que tiene una concentración igual a 28 g/l, con 0,4 litros de una solución de amonil al 1% en peso y con 0,7 litros de isano. La columna se instala sobre un recipiente de drenaje constituido por boquillas, cada una provista de un orificio circular de un diámetro igual a 1 mm. En dicho recipiente de drenaje se introduce la suspensión, siendo el caudal de drenaje de tal manera que drenan 80 gotitas por minuto y por boquilla. Las gotitas caen después a la fase de isano y después a la fase de amoníaco a 28 g/l, estando constituida por amonil la interfaz fase de isano - fase de amoníaco. Las bolitas así obtenidas se colocan en una campana oxigenada a temperatura ambiente durante una noche para efectuar un primer secado suave y después se colocan en una estufa durante una noche a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Las bolitas secas se calcinan durante 2 horas en un horno de mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera se obtiene el catalizador C2 cuyas características texturales y mecánicas se proporcionan en la tabla 1. Presenta una resistencia mecánica de tal manera que el aplastamiento grano a grano (EGG) es igual a 16 N.

40 Ejemplo 3 (invención): preparación del catalizador C3 que tiene una tasa de porógeno igual al 7,5% en peso.

Introduciendo en un matraz de un litro, 249 g de agua, 187 g de porógeno, constituido por isano y 11,2 g de tensioactivo, constituido por galoril, se prepara una emulsión. La mezcla se agita a 500 vueltas/min durante 15 minutos.

50 Introduciendo en un matraz de 4 litros, 2243 g de agua permutada y 68 g de ácido nítrico al 59,68% en peso, se prepara una suspensión agitándose la mezcla a 400 vueltas/min durante 5 min. A continuación se añaden 450 g de PURAL SB3 (pérdida por calcinación = 26,10%) y la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3} se agita a 1600 vueltas/min durante 14 minutos. A continuación, a la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3} se le añaden 339 g de zeolita ZSM-5 en forma H a una proporción Si/Al igual a 140 y comercializada por la sociedad Zeolyst, la mezcla resultante se agita a 1600 vueltas/min durante 3 min y después la emulsión formada por agua, isano y galoril se añade a dicha mezcla. El conjunto se agita a 1600 vueltas/min durante 13 min y después se reduce la velocidad de agitación a 625 vueltas/min durante 70 min. A continuación, la viscosidad de dicha mezcla se mide mediante un reómetro plano-plano para un gradiente de velocidad de cizalla de 100 s^{-1} y es igual a 270 mPa.s.

60 Para formar gotitas por coagulación, se utiliza una columna de vidrio de 9,4 litros. Dicha columna se carga con 7 litros de una solución de amoníaco que tiene una concentración igual a 28 g/l, con 0,4 litros de una solución de amonil al 1% en peso y con 0,7 litros de isano. La columna se instala sobre de un recipiente de drenaje constituido por boquillas, cada una provista de un orificio circular con un diámetro igual a 1 mm. Se introduce la suspensión en dicho recipiente de drenaje, siendo tal el caudal de drenaje que drenan 80 gotitas por minuto y por boquilla. Las gotitas caen después a la fase de isano y después a la fase de amoníaco a 28 g/l, estando constituida por amonil la interfaz fase de isano - fase de amoníaco. Las bolitas así obtenidas se colocan en una campana oxigenada a temperatura ambiente durante una noche para efectuar un primer secado suave y después se colocan en una estufa durante una noche a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Las bolitas secas se calcinan durante 2 horas en un horno de mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera se obtiene el catalizador C3 cuyas características texturales y mecánicas se proporcionan en la tabla 1.

ES 2 391 414 T3

Presenta una resistencia mecánica de tal manera que el aplastamiento grano a grano (EGG) es igual a 26 N.

Ejemplo 4 (comparativo): preparación del catalizador C0 en ausencia de porógeno.

5 Introduciendo en un matraz de 4 litros, 2492 g de agua permutada y 68 g de ácido nítrico al 59,76% en peso, se prepara una suspensión agitándose la mezcla a 400 vueltas/min durante 5 min. A continuación, se añaden 450 g de PURAL SB3 (pérdida por calcinación = 26,10%) y la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3} se agita a 1600 vueltas/min durante 14 minutos. A continuación, a la mezcla {agua permutada, ácido nítrico y PURAL SB3}, se le añaden 339 g de zeolita ZSM-5 en forma H a una proporción Si/Al igual a 140 y comercializada por la sociedad Zeolyst y la mezcla resultante se agita a 1600 vueltas/min durante 16 min, después se reduce la velocidad de agitación a 625 vueltas/min durante 70 min. A continuación, la viscosidad de dicha mezcla se mide mediante un reómetro plano-plano para un gradiente de velocidad de cizalla de 100 s^{-1} y es igual a 270 mPa.s.

15 Para la formación de gotitas por coagulación, se utiliza una columna de vidrio de 9,4 litros. Dicha columna se carga con 7 litros de una solución de amoniaco que tiene una concentración igual a 28 g/l, con 0,4 litros de una solución de amonil al 1% en peso y con 0,7 litros de isano. La columna se instala sobre un recipiente de drenaje constituido por boquillas, cada una provista de un orificio circular con un diámetro igual a 1 mm. La suspensión se introduce en dicho recipiente de drenaje, siendo tal el caudal de drenaje que drenan 80 gotitas por minuto y por conducto. Las gotitas caen después a la fase de isano y después a la fase de amoniaco a 28 g/l, estando constituida por amonil la interfaz fase de isano - fase de amoniaco. Las bolitas así obtenidas se colocan en una campana oxigenada a temperatura ambiente durante una noche para efectuar un primer secado suave y después se colocan en una estufa durante una noche a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Las bolitas secas se calcinan durante 2 horas en un horno de mufla a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera se obtiene el catalizador C0, no conforme con la invención, cuyas características texturales y mecánicas se proporcionan en la tabla 1.

25 Las características texturales y mecánicas de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 se proporcionen en la siguiente tabla 1.

30 Tabla 1: características texturales y mecánicas de los catalizadores C0, C1, C2 y C3

	C0	C1	C2	C3
superficie BET (m^2/g)	326	321	329	323
Vol. poroso Hg (ml/g)	0,30	0,41	0,47	0,49
Vol. macroporoso Hg (ml/g)	0,005	0,12	0,18	0,14
Vol. mesoporoso Hg (ml/g)	0,29	0,29	0,29	0,35
Tamaño de las bolitas esféricas (mm)	1,8-2,2	1,8-2,2	1,8-2,2	1,8-2,2

Ejemplo 5: Rendimientos catalíticos de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 en un procedimiento de producción de propileno a partir de una carga constituida por buteno-1 y penteno-1.

35 Cada uno de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 se sometieron a ensayo por separado en un procedimiento de producción de propileno equipado con una unidad provista de un reactor dotado con 1,5 g de uno de dichos catalizadores colocado en un lecho de SiC de igual granulometría. El reactor se calentó a $510 \text{ }^\circ\text{C}$. La carga que alimentaba dicha unidad estaba constituida por 50% en peso de buteno-1 puro al 99% molar y por 50% en peso de penteno-1. Para los catalizadores C1, C2 y C3, el caudal de dicha carga era igual a 6,75 g/h. En dicha unidad también se introdujo hidrógeno a un caudal igual a 6,7 l/h. Dicha unidad funcionaba en lecho fijo. En el interior de dicha unidad la reacción se realizó a una presión igual a 0,05 MPa. Cuando los catalizadores C1, C2 y C3 se sometieron a ensayo, el valor pph era de $4,5 \text{ h}^{-1}$ y de 3 h^{-1} cuando el catalizador C0 se sometió a ensayo y cuyo caudal de carga era de 4,5 g/h. A la salida de la unidad de reacción, se recogió el gas que se analizó a través de un cromatógrafo en fase gaseosa.

45 En la Tabla 2 se proporcionan los rendimientos catalíticos obtenidos para cada uno de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 durante los ensayos descritos anteriormente.

Tabla 2: rendimientos catalíticos obtenidos para cada uno de los catalizadores C0, C1, C2 y C3.

	C0	C1	C2	C3
pph (h^{-1})	3	4,5	4,5	4,5
Tiempo bajo flujo (h)	10	10	10	10
Conversión de olefinas (%)	70,5	70,2	70,7	70,1
Selectividad del propileno (%)	31,5	39,6	39,3	41,6
Rendimiento del propileno (%)	22,2	27,8	27,8	29,1
Propileno/Isobuteno	2,1	2,4	2,3	2,5
Tiempo bajo flujo (h)	40	40	40	40
Conversión de olefinas (%)	64,1	64,2	64,1	66,8
Selectividad del propileno (%)	36,4	43,1	42,4	42,5
Rendimiento del propileno (%)	23,3	27,7	27,2	28,4
Propileno/Isobuteno	1,7	2,0	2,0	2,2

5 La conversión de olefinas corresponde a la cantidad ponderal de olefinas C4/C5 en la salida menos la cantidad ponderal de olefinas C4/C5 en la entrada de la zona de reacción, dividiéndose el conjunto entre la cantidad ponderal de olefinas C4/C5 en la entrada. El rendimiento de propileno se calcula como igual a la cantidad ponderal de propileno producida con respecto a la cantidad de la carga fresca.

10 Los resultados que figuran en la tabla 2 muestran que, en la iso-conversión de olefinas (pph = $4,5 \text{ h}^{-1}$ para C1, C2 y C3 y pph = 3 h^{-1} para C0) los catalizadores C1, C2 y C3 son más selectivos para el producto deseado, el propileno, y que conducen a un rendimiento mucho mejor de propileno que el catalizador C0 preparado en ausencia de porógeno.

15 Los ensayos se realizaron durante 10 y 40 horas después del inicio de la inyección de la carga (tiempo bajo flujo). A pesar de que la desactivación observada sobre cada uno de los catalizadores durante el tiempo bajo flujo aumentaba (disminución de conversión para el grupo de catalizadores entre los ensayos después de 10 h de inyección de carga y los ensayos después de 40 h de inyección de carga), la selectividad del propileno, y en consecuencia la relación propileno/isobutano, fueron siempre mejores cuando se empleaban los catalizadores C1, C2 y C3 que cuando se empleaba el catalizador C0.

20 Ejemplo 6: Rendimientos catalíticos de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 en un procedimiento de producción de propileno a partir de una carga asociada a una carga obtenida de una unidad de vapocraqueo y una carga obtenida de FCC.

25 Cada uno de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 se sometieron a ensayo por separado en un procedimiento de producción de propileno equipado con una unidad provista de un reactor dotado de uno de dichos catalizadores. En dicho procedimiento alimentado por una carga se utilizó cada catalizador previamente calentado a $510 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de introducirse en el reactor, su composición se proporciona en la tabla 3 (véase la composición de los flujos 6, 12, 2 y 8 que corresponden a la denominación de los flujos proporcionada en la figura 1). El caudal de cada uno de los flujos se proporciona en kg/h en la tabla 3. Dicha unidad funciona en lecho móvil. La reacción en el interior de dicha unidad se realizó a una presión igual a $0,15 \text{ MPa}$. El valor pph era de $4,5 \text{ h}^{-1}$. Los flujos 14a y 18a que figuran en la tabla 3 corresponden a la denominación de los flujos proporcionada en la figura 1. A la salida de la unidad de reacción, se recogió el gas que se analizó a través de un cromatógrafo en fase gaseosa.

35

Tabla 3: composición de los diferentes flujos hidrocarbonados que atraviesan el procedimiento de producción de propileno en presencia de los catalizadores C0, C1, C2 y C3.

catalizador						C0	C1	C2	C3
n-C4=	2340	3556			9672	11788	5402	5346	4413
iC4=	2889	1524			4413	6061	3473	3409	2897
C4==	3976	20			22	87	43	40	35
C4P	795	4900			5893	30321	15161	13834	12314
n+iC5=			6000	6500	12500	3654	2549	2497	2216
cicloC5			500	2500	3000	90	74	74	75
C5==									
C5P			3500	1000	4500	20046	10087	9211	8140
C6-C12			50000	30000		10487	8740	8652	8099
total (kg/h)	10000	10000	60000	40000	40000	82533	45530	43062	38188

en el que nC4=es el n-buteno, iC4=es el isobuteno, C4==es el butadieno, C4 P son las parafinas C4, n+iC5= son los n- e iso- pentenos, cicloC5 es el ciclopenteno, C5== es el pentadieno, C5 P son las parafinas C5 y ciclopentano, C6-C12 son los hidrocarburos (parafinas, olefinas, aromáticos) que tienen de 6 a 12 átomos de carbono por molécula.

5 Los ensayos se realizaron durante un tiempo de ciclo de 48 horas, correspondiendo el tiempo de ciclo a la duración durante la cual el catalizador está en contacto con la carga para realizar la reacción de producción de propileno. Después de esta duración de 48 horas, cada catalizador se regeneró.

10 En la tabla 4 se proporcionan los rendimientos catalíticos obtenidos para cada uno de los catalizadores C0, C1, C2 y C3 durante los ensayos descritos anteriormente.

Tabla 4: resultados catalíticos obtenidos para cada uno de los catalizadores C0, C1, C2 y C3.

catalizador	C0	C1	C2	C3
conversión de olefinas (%)	79,2	77,5	75,3	76,3
selectividad de propileno (%)	39,0	39,9	41,0	40,5
rendimiento de propileno (%)	30,9	30,9	30,9	30,9
tasa de reciclado	2,1	1,1	1,1	1,0

15 La conversión de olefinas corresponde a la cantidad ponderal de olefinas C4/C5 en la salida menos la cantidad ponderal de olefinas C4/C5 en la entrada de la zona de reacción antes del reciclado del flujo (18a), dividiéndose el conjunto entre la cantidad ponderal de olefinas C4/C5 en la entrada. El rendimiento de propileno se calcula como igual a la cantidad ponderal de propileno producida con respecto a la cantidad de la carga fresca.

20 Los resultados que figuran en la tabla 4 muestran que los procedimientos realizados en presencia de los catalizadores C1, C2 y C3 conducen a un rendimiento de propileno idéntico al obtenido mediante el procedimiento realización por el catalizador C0 aunque el caudal de flujo (18a) reciclado es dos veces más bajo que el empleado para la realización del procedimiento utilizando el catalizador C0. En el procedimiento de producción de propileno disminuir a la mitad la tasa de reciclado cuando se utiliza el catalizador preparado en presencia de porógeno permite disminuir sensiblemente el consumo energético global de los procedimientos realizados en presencia de los catalizadores C1, C2 y C3. Además, la selectividad hacia el propileno incrementa cuando los catalizadores se preparan en presencia de porógeno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conversión directa de una carga hidrocarbonada que comprende al menos olefinas que tienen 4 átomos de carbono y al menos olefinas que tienen 5 átomos de carbono para la producción de propileno, comprendiendo dicho procedimiento el paso de dicha carga en al menos una unidad de reacción provista al menos de un catalizador que se presenta en forma de bolitas esféricas de diámetro comprendido entre 1 y 3 mm, comprendiendo cada una de dichas bolitas esféricas al menos una zeolita y al menos un soporte basado en alúmina y presentando una distribución porosa de tal manera que el volumen macroporoso medido por porosimetría de mercurio está comprendido entre 0,10 y 0,20 ml/g y el volumen mesoporoso medido por porosimetría de mercurio está comprendido entre 0,25 y 0,35 ml/g.
2. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada una de dichas bolitas esféricas presenta dominios macroporosos de más de 50 nm.
3. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 2, en el que dicho catalizador se presenta en forma de bolitas esféricas de diámetro comprendido entre 1,8 y 2,2 mm.
4. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha zeolita presente en cada una de dichas bolitas esféricas se seleccionada entre las zeolitas de tipo estructural MEL, MFI, NES, EUO, FER, CHA, MFS, MWV y NES.
5. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha zeolita es una zeolita de tipo estructural MFI.
6. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho catalizador se prepara de acuerdo con un procedimiento que comprende a) la preparación de al menos una emulsión formada al menos por un porógeno, agua y un tensioactivo, siendo dicho porógeno un corte de queroseno parafínico que tiene de 10 a 14 átomos de carbono, formado por parafinas normales e iso-parafinas y que presenta un punto de ebullición comprendido entre 220 y 350 °C b) la preparación de una suspensión formada por agua, ácido, una fuente de alúmina, al menos una zeolita y dicha emulsión se prepara durante la etapa a), c) la formación de gotitas por coagulación, que consiste en i) hacer pasar dicha suspensión formada en b) dentro de un recipiente de drenaje constituido por boquillas, cada una con un orificio de tamaño calibrado para formar las gotitas ii) hacer pasar, según un movimiento descendente, dichas gotitas a una columna que contiene una fase superior constituida por una fase orgánica y una fase inferior constituida por una fase acuosa básica, estando constituida la interfaz fase orgánica-fase acuosa por un tensioactivo, para recoger las bolitas esféricas, d) el secado de dichas bolitas y e) la calcinación de dichas bolitas.
7. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la tasa de porógeno, igual a la masa de porógeno sobre la masa de agua empleada en la emulsión y el agua empleada en la suspensión, está comprendida entre el 1,5 y el 8% en peso.
8. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con la reivindicación 6 o con la reivindicación 7, en el que la tasa de ácido, empleada en la suspensión, igual al producto de la concentración (% en peso) de dicho ácido por la masa de dicho ácido con respecto a la masa seca de la fuente de alúmina, está comprendida entre el 10 y el 15% en peso.
9. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha carga hidrocarbonada proviene bien del corte olefínico C4/C5 obtenido de una unidad de vapocraqueo bien de cortes olefínicos C4 y gasolina obtenidos de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC) bien incluso de una mezcla de dichos cortes obtenida de vapocraqueo y de craqueo catalítico fluido.
10. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha unidad de reacción que realiza la conversión de dicha carga hidrocarbonada para la producción de propileno y provista al menos de dicho catalizador se realiza a una temperatura comprendida entre 450 y 580 °C, a una presión operativa comprendida entre 0,01 y 0,5 Mpa y un valor pph (caudal másico horario de carga/masa de catalizador) comprendido entre 1 y 20 h⁻¹.
11. Procedimiento de conversión directa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho catalizador utilizado en dicha unidad de reacción funciona en lecho móvil o en lecho fijo.

FIG. 1

