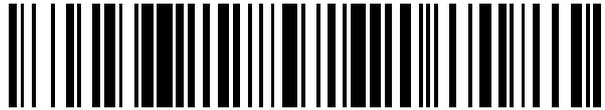


19



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 782 052**

21 Número de solicitud: 202090023

51 Int. Cl.:

**B01J 29/42** (2006.01)  
**B01J 29/48** (2006.01)  
**C07C 2/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**14.12.2018**

30 Prioridad:

**15.12.2017 US 62/599,275**  
**20.12.2017 US 62/608,111**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**09.09.2020**

71 Solicitantes:

**INVISTA TEXTILES (U.K.) LIMITED (100.0%)**  
**One St. Peter's Square**  
**M2 3DE MANCHESTER GB**

72 Inventor/es:

**CROSS, JR, William M.;**  
**TRAVIS SHAY, Daniel;**  
**ZHANG, Rui Chi;**  
**ZHANG, Feng Hao y**  
**ZHANG, Fang**

74 Agente/Representante:

**CONTRERAS PÉREZ, Yahel**

54 Título: **PROCESOS PARA PREPARAR COMPOSICIONES DE HIDROCARBUROS**

57 Resumen:

Se proporcionan procesos, catalizadores y sistemas para preparar una composición que comprende hidrocarburos alifáticos, olefinicos, cíclicos y/o aromáticos de siete o más átomos de carbono por molécula.

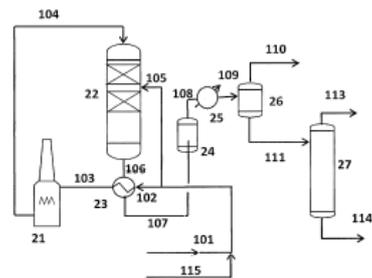


FIG. 1

## DESCRIPCIÓN

Procesos para preparar composiciones de hidrocarburos

5

La solicitud de patente reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de los EE. UU. con núm. de serie 62/608,111 presentada el 20 de diciembre de 2017 y la solicitud provisional de los EE. UU. con núm. de serie 62/599,275 presentada el 15 de diciembre de 2017, cada una de las cuales se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad.

10

## ANTECEDENTES

La explotación de los recursos de gas de pizarra y aceite de pizarra en los Estados Unidos, y en otro lugar, involucra la producción de cantidades sustanciales de líquidos de gas natural (NGL, por sus siglas en inglés), algunas veces denominados condensados. Tales condensados pueden comprender etano, propano, butano, pentano y hexano, por ejemplo. Si bien el contenido de metano de gas de pizarra puede usarse como una fuente de gas natural, maximizar el valor de los componentes “más pesados” es clave para mantener el rendimiento de la producción de gas de pizarra.

20

El condensado, en este contexto, se separa típicamente del gas natural, etano y gas licuado de petróleo (o LPG, por sus siglas en inglés) en plantas de separación de gas. El condensado comprende pentano y hexano de cadena lineal y ambos son de bajo octano y tiene una alta presión de vapor. Como tal, este no es adecuado para usarse, generalmente, en la piscina de combustible de gasolina. En su lugar, el condensado se usa como materia prima para los craqueadores a vapor de olefina como una alternativa al etano o nafta de refinería, en consecuencia impone un valor significativamente más bajo que el de la gasolina.

25

A medida que las refinerías cambian de fuentes más pesadas de aceite crudo a aceites crudos más ligeros, que se originan en depósitos de pizarra, la proporción de nafta parafínica ligera generalmente aumenta. Como resultado, la nafta de destilación directa producida del fraccionador crudo contiene grandes cantidades de pentano y hexano de cadena lineal, que tiene un número o una unidad de octano relativamente bajo/a y una presión de vapor relativamente alta. El procesamiento adicional de esta corriente para reducir el contenido de

30

azufre mediante el hidrotratamiento reduce, además, el contenido de octano como resultado de la hidrogenación de especies insaturadas tales como las olefinas.

Un medio por el cual es posible aumentar el contenido de octano es la isomerización para aumentar la proporción de parafinas ramificadas. Sin embargo, esto  
5 tiene el efecto de aumentar, además, la presión de vapor de la corriente y por lo tanto, no es una ruta viable para uso de la corriente en los materiales de mezcla de gasolina.

La patente de EE. UU. núm. 3,960,978 describe las zeolitas (intercambiadas de cationes) metalizadas, tal como ZSM-5 y ZSM-11, que comprenden metales tales como Zn, Cr, Pt, Pd, Ni y Re, por ejemplo, en una tecnología de proceso denominada M-Forming™  
10 (Chen et al., 1986). El entendimiento general es que el intercambio de iones añade la capacidad de oligomerización a la funcionalidad de aromatización dentro de la matriz de zeolita que se dice y puede permitir la conversión de olefinas de bajo peso molecular, tales como propileno, en oligómeros y aromáticos, a través de la funcionalidad de deshidrociclización del catalizador. Sin embargo, la industria de refinería de los EE. UU. no ha usado ampliamente  
15 esta tecnología, presumiblemente ya que no es económicamente favorable y/o técnicamente impráctica, indebidamente compleja.

También se conocen las aplicaciones del catalizador que involucran sustancialmente las zeolitas cristalinas. Por ejemplo, las solicitudes de patentes de los EE. UU. publicadas núms. 2010/0247391, 2010/0249474, 2010/0249480 y 2014/0024870,  
20 describen procesos que usan materiales de alúmina de silicio amorfo que contienen metales Grupo VIII y Grupo VIB para producción de oligómeros C5+.

En este contexto, es evidente que se necesitan materiales y métodos mejorados para producir mezclas de hidrocarburos más valiosas de tales corrientes.

25

## **SUMARIO**

La presente invención se relaciona con los materiales y procesos para preparar una composición que comprende, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de cinco o más átomos de carbono por molécula.

30

En una modalidad no limitante, el proceso comprende proporcionar una primera mezcla de hidrocarburos que comprende isómeros de hidrocarburos. El proceso comprende, además, proporcionar un catalizador heterogéneo que comprende pentasil-zeolita; sílice amorfo, alúmina amorfa o una combinación de estos; Zn y/o Cu; y al menos

un metal intercambiado de la serie de Grupo VII (que comprende manganeso, tecnecio, renio y bohrio) en un rango de aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 6 % en peso.

Después, la primera mezcla de hidrocarburos se pone en contacto con el catalizador heterogéneo para formar una segunda mezcla de hidrocarburos que  
5 comprende moléculas que tienen cinco o más átomos de carbono.

En algunas modalidades no limitantes de cualquiera de los procesos descritos en la presente descripción, el proceso puede comprender, además, detener la formación de la segunda mezcla de hidrocarburos, aislar el catalizador heterogéneo y regenerar el catalizador heterogéneo para extraer los depósitos carbonáceos.

10 En algunas modalidades no limitantes de cualquiera de los procesos descritos en la presente descripción, los procesos pueden comprender, además, calentar o transferir calor a la primera mezcla de hidrocarburos usando uno o más intercambiadores cruzados.

En algunas modalidades no limitantes de cualquiera de los procesos descritos en la presente descripción, los procesos pueden comprender, además, el uso de  
15 un miembro de extracción de azufre.

En algunas modalidades no limitantes de cualquiera de los procesos descritos en la presente descripción, la primera mezcla de hidrocarburos se obtiene de nafta de destilación directa derivada de una unidad de destilación de aceite crudo o de una gasolina o un condensado natural.

20 En algunas modalidades no limitantes de cualquiera de los procesos descritos en la presente descripción, los procesos comprenden, además, proporcionar una composición de gas líquido de petróleo (LPG) que comprende hidrocarburos C3 o C4, o combinaciones de estos con la primera mezcla de hidrocarburos que comprende isómeros de hidrocarburos C5 o C6 o combinaciones de estos.

25 En una modalidad no limitante de cualquiera de los procesos descritos en la presente descripción, la presente invención se relaciona con un proceso para preparar una composición que comprende hidrocarburos de cadena lineal, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de cinco o más átomos de carbono por molécula de acuerdo con la Figura 1.

Los procesos de la presente invención son útiles para mejorar la nafta ligera  
30 en parafinas, nafténicos y aromáticos de mayor peso molecular. Los productos de nafta mejorados resultantes producidos por estos procesos son de alto octano y pueden ser directamente útiles como una materia de mezcla de gasolina o como suministro a un proceso de extracción para la producción de aromáticos.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

La Figura 1 es un diagrama de proceso que ilustra una modalidad no limitante de conversión de nafta usando un reactor de flujo descendente Multibed de acuerdo con la presente  
5 invención.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

Esta descripción se relaciona con los procesos para preparar una composición que comprende hidrocarburos alifáticos, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de  
10 cinco o más átomos de carbono por molécula. En una modalidad no limitante, los procesos son para preparar una composición que comprende hidrocarburos alifáticos, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de seis o más átomos de carbono por molécula. En una modalidad no limitante, los procesos son para preparar una composición que comprende hidrocarburos alifáticos, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de siete o más átomos de  
15 carbono por molécula. Los procesos de la presente invención usan un catalizador fuerte que puede manejar pequeñas cantidades de azufre, una elección económica de un diseño de reactor de lecho fijo que incluye, preferentemente, al menos dos lechos del catalizador, y en algunas modalidades, la extracción de azufre integrado mediante el adsorbente para cumplir las últimas especificaciones de azufre de nivel 3 en gasolina.

20 Los procesos de la presente invención comprende proporcionar una primera mezcla de hidrocarburos que comprende isómeros de hidrocarburos. En una modalidad no limitante, la primera mezcla de hidrocarburos comprende isómeros de hidrocarburos que contienen cinco a siete átomos de carbono. En algunas modalidades no limitantes, la primera mezcla de hidrocarburos se obtiene de nafta de destilación directa derivada de una  
25 unidad de destilación de aceite crudo o de una gasolina o un condensado natural.

Los procesos de la presente invención comprenden, además, proporcionar un catalizador heterogéneo.

El catalizador heterogéneo comprende pentasil-zeolita. En una modalidad no limitante, la pentasil-zeolita comprende sílice/alúmina de aluminosilicato cristalino en una  
30 relación molar de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 100. En una modalidad no limitante, la pentasil-zeolita comprende ZSM5.

En una modalidad no limitante, la pentasil-zeolita se incluye en el catalizador en un rango entre aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso del catalizador total. En una modalidad no limitante, la pentasil-zeolita se incluye en el catalizador en un

rango de entre aproximadamente 20 % a aproximadamente 85 % en peso del catalizador total. El catalizador heterogéneo comprende, además, sílice amorfo, alúmina amorfa, o una combinación de estos. En una modalidad no limitante, la zeolita comprende una mezcla de sílice y alúmina.

5                    En una modalidad no limitante, el sílice, la alúmina o una combinación de estos se incluye en el catalizador en un rango entre aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso del catalizador total.

                    Además, el catalizador heterogéneo comprende Zn, CU o ambos. En una modalidad no limitante, el Zn, CU o ambos se incluyen en el catalizador en un rango entre  
10 aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 3 % en peso del catalizador total.

                    Además, el catalizador heterogéneo comprende al menos un metal intercambiado de la serie del Grupo VII. En una modalidad no limitante, al menos uno de los metales de la serie del Grupo VII intercambiado para producir el catalizador heterogéneo es renio.

15                    En una modalidad no limitante, el metal está en el rango de aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 6 % en peso del catalizador total.

                    En una modalidad no limitante, el metal está en el rango de aproximadamente 0.5 % a aproximadamente 6 % en peso.

                    En una modalidad no limitante, el catalizador heterogéneo se dimensiona  
20 para lograr una velocidad espacial por hora en peso en el rango de aproximadamente 0.01/hora a aproximadamente 100/hora, donde la velocidad espacial por hora en peso se define como flujo de masa de suministro en kg/h dividida por la masa del catalizador en kg.

                    En una modalidad no limitante, la primera mezcla de hidrocarburos se pone en contacto con el catalizador heterogéneo a una temperatura de entre aproximadamente  
25 200 °C y 500 °C, y a una presión de entre 1 barA y 20 barA. Típicamente, la primera mezcla de hidrocarburos está presente como una corriente gaseosa cuando se pone en contacto con el catalizador.

                    En una modalidad no limitante, el catalizador usado dentro del proceso comprende la zeolita ZSM-5 en concentraciones entre 20-85 % en peso, Zn, Cu o tanto Zn  
30 como Cu a una concentración menor que 3 % en peso y un elemento del Grupo VII a una concentración menor que 5 % en peso, junto con un aglutinante amorfo que comprende sílice y/o alúmina. Este catalizador ilustrativo proporciona una alta conversión de pentano o hexano en condiciones entre 200-400 °C y a presiones operativas por debajo de 30 barg.

En una modalidad no limitante, los procesos comprenden, además, proporcionar una corriente de dilución de la composición de gas líquido de petróleo (LPG) que comprende tres y/o cuatro átomos de carbono por molécula con la primera mezcla de hidrocarburos.

5 Los procesos comprenden, además, poner en contacto la primera mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo para formar una segunda mezcla de hidrocarburos. En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene un mayor número de octanos lineales. En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos comprende hidrocarburos que tienen cinco o más átomos de carbono. En una modalidad no limitante, la  
10 segunda mezcla de hidrocarburos comprende hidrocarburos que tienen seis o más átomos de carbono. En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos comprende hidrocarburos que tienen siete o más átomos de carbono.

Como lo entenderán los expertos tras leer esta descripción, además de un mayor número de octanos lineales, pueden obtenerse rutinariamente unidades de octano del motor y/o  
15 unidades de octano de investigación.

En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad o número de octanos lineales y una menor presión de vapor en comparación con la primera mezcla de hidrocarburos. En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad de octanos de aproximadamente 10 unidades. En  
20 una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad de octanos de aproximadamente 15 unidades. En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad de octanos de aproximadamente 20 unidades. En una modalidad no limitante, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad de octanos de aproximadamente 25 unidades.

25 En una modalidad no limitante, el catalizador heterogéneo está dentro de uno o más miembros de lecho. De preferencia, como una elección económica, se usa de un diseño de reactor de lecho fijo que incluye al menos dos lechos del catalizador.

En una modalidad no limitante, cada miembro de lecho comprende uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.

30 En una modalidad no limitante, la primera mezcla de hidrocarburos se pone en contacto con el catalizador heterogéneo usando un miembro de control de temperatura para controlar la temperatura de la primera mezcla de hidrocarburos. En una modalidad no limitante, el miembro de control de temperatura se ubica en o alrededor de uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.

En algunas modalidades no limitantes, los procesos comprenden, además, detener la formación de la segunda mezcla de hidrocarburos al aislar el suministro en la primera mezcla de hidrocarburos del catalizador heterogéneo. Esto se logra, típicamente, por medio de una o más válvulas de aislamiento en la línea de suministro al catalizador. Los hidrocarburos que están presentes en el catalizador se extraen usando nitrógeno y o vapor antes de comenzar el proceso de regeneración. El catalizador heterogéneo se regenera para extraer los depósitos carbonáceos. En una modalidad no limitante, la temperatura del catalizador durante la regeneración es aproximadamente 200 °C a 700 °C. En una modalidad no limitante, la regeneración comprende pasar nitrógeno caliente húmedo o seco, aire o combinaciones de estos sobre el catalizador heterogéneo. Típicamente, el catalizador se regenera al pasar una corriente de gas caliente a través del catalizador durante un período de entre 1 hora y 10 días. Inicialmente, la corriente de gas es nitrógeno caliente. Se añade aire al nitrógeno para proporcionar un oxidante. El oxidante oxida los materiales carbonáceos que se acumulan en la superficie del catalizador y afectan su actividad catalítica. El índice de flujo típico del nitrógeno es de 0.5-2 kg/h para cada kg de catalizador. El índice de flujo del aire se ajusta para mantener un contenido de oxígeno en la corriente de suministro de entre 1 y 20 % en v/v. Puede añadirse vapor a la corriente de gas de regeneración para mejorar el proceso de regeneración. La temperatura de la corriente de gas de regeneración que se suministra al catalizador se aumenta progresivamente durante el proceso de regeneración dentro del rango de 200-700 °C.

En una modalidad no limitante, el catalizador heterogéneo está dentro de uno o más miembros de lecho. De preferencia, como una elección económica, se usa de un diseño de reactor de lecho fijo que incluye al menos dos lechos del catalizador. En esta modalidad no limitante, el nitrógeno caliente húmedo o seco, aire o las combinaciones de estos se suministra a cada miembro de lecho del catalizador en paralelo a través de uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos. Esta modalidad no limitante con al menos dos camas del catalizador puede ser particularmente útil, por la cual una está funcionando, mientras se regenera el otro reactor. Estos reactores se diseñan, de tal manera que cualquiera de ellos puede retirarse de la línea de procesamiento de la nafta y regenerarse periódicamente usando aire y nitrógeno.

En algunas modalidades no limitantes, los procesos comprenden, además, transferir calor usando uno o más intercambiadores cruzados o calentar la primera mezcla de hidrocarburos a una temperatura de entre 250 y 500 °C usando uno o más intercambiadores cruzados.

En algunas modalidades no limitantes, los procesos comprenden, además, obtener una mezcla líquida, semilíquida, gaseosa o semigaseosa, aislada corriente abajo del al menos un intercambiador cruzado. El líquido de hidrocarburo, que comprende, típicamente, hidrocarburos de cadena lineal, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de cinco, seis, siete o más átomos de carbono por molécula, se obtiene, típicamente, al condensar cualquier componente volátil que está presente en la segunda mezcla de hidrocarburos, donde ocurre tal condensación cuando se enfría la corriente en un intercambio de calor o combinación de intercambiadores de calor. Los líquidos también pueden obtenerse al poner en contacto la segunda mezcla de hidrocarburos con un líquido absorbente tal como una corriente de hidrocarburo más pesado o una corriente de disolvente orgánico. Poner en contacto la segunda corriente de hidrocarburos con un líquido absorbente también puede usarse junto con una serie de unidades de intercambio de calor.

En algunas modalidades no limitantes, los procesos comprenden, además, usar un miembro de extracción de azufre, que se ubica, típicamente, corriente abajo del catalizador heterogéneo, de tal manera que extrae el azufre de la segunda mezcla de hidrocarburos. En una modalidad no limitante, el miembro de extracción de azufre comprende un adsorbente. En una modalidad no limitante, el adsorbente comprende óxido metálico. En una modalidad no limitante, el miembro de extracción de azufre se opera a una temperatura capaz de extraer el azufre. En una modalidad no limitante, el miembro de extracción de azufre se opera a una temperatura de entre aproximadamente 80 °C a 200 °C.

En algunas modalidades no limitantes, la segunda mezcla de hidrocarburos se aísla en un tambor, torre de absorción, o columna de destilación o combinaciones de estos.

En una modalidad no limitante, la presente invención proporciona una solución de proceso para mejorar las materias primas de nafta ligera, tales como nafta de destilación directa, o condensado, y convertirlas en nafta de mayor rango de ebullición con mayor número o unidad de octanos y menor presión de vapor, que pueden ser útiles como materiales de mezcla de gasolina.

Un diagrama del proceso para la conversión de nafta ligera, para formar un material de mayor rango de ebullición que contiene aromáticos, se proporciona en la Figura 1. El propósito del proceso es convertir sustancialmente los compuestos parafínicos ligeros tales como el hexano y pentano, que tienen una alta proporción de isómeros de cadena lineal, en componentes nafténicos, parafínicos y aromáticos más grandes, de tal manera que pueden usarse como gasolina de alto octano.

Como se muestra en la Figura 1, el suministro de nafta ligera que comprende, por ejemplo, pentano y hexano entra en el proceso como un líquido en la corriente **101**. La corriente restante **102** se divide, además, en dos corrientes **102** y **105**. La corriente **102** se envía a través de intercambiadores y calentadores antes de la reacción. El intercambiador cruzado **23** usa el efluente del reactor caliente para calentar la corriente de suministro de entrada fría, la corriente **102**. Las temperaturas típicas de aproximadamente 150 a 300 °C se logran usando el intercambiador cruzado, lo que resulta en la corriente **103**. La corriente **103** se calienta, además, a una temperatura de reacción de aproximadamente 200 a 500 °C usando el calentador a fuego **21**. El suministro de gas caliente **104** entra en la parte superior del reactor **22** y fluye hacia abajo donde se hace reaccionar al menos parcialmente sobre un 1<sup>er</sup> lecho del catalizador que contiene un catalizador de zeolita. El suministro del enfriador **105** puede inyectarse en el reactor para reducir la temperatura antes de introducirse en el segundo lecho del catalizador. El efluente combinado del 1<sup>er</sup> lecho del catalizador y la inyección de suministro del enfriador **105**, si se usa, se hace reaccionar, además, después, sobre un 2<sup>do</sup> lecho del catalizador. El efluente caliente del reactor **106** sale del reactor y se enfría usando el intercambiador cruzado **23**. La corriente enfriada **107** se procesa en un lecho de extracción de azufre opcional **24**, que adsorbe los componentes de azufre. La corriente desulfurizada **108** se enfría en el enfriador **25**. La corriente de producto resultante **109**, que contiene productos a vapor y líquidos de 2 fases se separa en el recipiente **26**. La mayoría de metano y etano, que se producen como subproductos en el reactor **22**, salen del proceso en la corriente **110**. La corriente restante se procesa, además, en la columna de fraccionación **27** donde los componentes de LPG tales como propano y butano se extraen como el producto superior **113**, mientras la nafta mejorada en la corriente **114** se dirige a la piscina de gasolina.

En una modalidad no limitante, la presente invención se relaciona con un proceso de acuerdo con la Figura 1 para preparar una composición que comprende hidrocarburos de cadena lineal, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de cinco, seis, siete o más átomos de carbono por molécula.

Una modalidad no limitante alternativa del proceso de mejoramiento de nafta involucra la coinyección de LPG que comprende principalmente butano o propano en la corriente **115**. Una ventaja de este proceso es que cualquier compuesto de olefina presente en el LPG se convierte en compuestos de gasolina. Además, el material olefínico ligero ayuda a iniciar las reacciones de mejora, aumentando el contenido de octanos de la nafta resultante.

El diagrama de flujo de proceso proporcionado en la presente descripción es una ilustración no limitante del proceso general. Tras leer esta descripción, el experto entendería que pueden usarse ciertas derivaciones conocidas por los expertos en la técnica, tales como, pero sin limitarse de ninguna manera a, la integración adicional con equipos de recuperación de extremos ligeros FCC convencionales, varias opciones de integración térmica y proceso de estabilización de producto.

Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar, además, la presente invención. Un ejemplo no limitante de un catalizador útil junto con el proceso ilustrado y que comprende pentasil-zeolita en un rango de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 %; sílice amorfo, alúmina amorfa o una combinación de estos, en un rango de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 %.; Zn y/o Cu, en un rango entre aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 3 % en peso; y al menos un metal intercambiado de la serie del Grupo VII en un rango de aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 6 % en peso se expone en el Ejemplo 1. El rendimiento del proceso de este catalizador se describe mediante los Ejemplos 2, 3, 4 y 5.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1: Catalizador

75 gramos de polvo ZSM5 con una relación Si/Al de 15/1 se mezcló con 20 gramos de caolín, 5 gramos de carboximetilcelulosa y suficiente agua para formar una pasta adecuada para la extrusión después de mezclarse en un mezclador de hoja sigma de alto cizallamiento. Después de la extrusión a través de un extrusor de placa matriz de geometría trilobular de 3 mm con relación L/D corta múltiple, el material extrudido verde se seca a 120 °C al aire durante 3 horas seguido de la calcinación al aire a 650-750 °C durante 3 horas. Después de la calcinación, el intercambio de sodio se realizó con sales acuosas de zinc, renio y cobre para lograr una carga de metal de 1 por ciento en peso por cada metal, respectivamente. Después del intercambio de iones, el material extrudido se secó al aire a 120 °C durante 3 horas seguido de la calcinación a 650-750 °C durante 3 horas. Después de la calcinación final, el catalizador se preparó para la prueba de actividad en un reactor de lecho fijo.

Ejemplo 2: Rendimiento del catalizador promedio de 12 horas, desde un momento en la corriente de 96-140 horas

10 gramos de catalizador de tamaño de partícula de malla 16 se cargó en un tubo de reactor 316 SS de 0.500 pulgadas de diámetro, equipado con un termopar, ubicado en medio del lecho del catalizador, con bolillas de vidrio por encima y por debajo. Después, el tubo de reactor se colocó en un horno eléctrico de tubo. El tubo de reactor se calentó a 300 °C bajo una flujo constante de nitrógeno de grado de investigación, mientras se mantiene una contrapresión de 9 barg.

Una vez que la temperatura del lecho del catalizador interno se estabilizó a 300 °C, el suministro de nitrógeno se discontinuó y la velocidad espacial por hora en peso de 0.4 de n-hexano se introdujo al reactor, mientras se mantiene una contrapresión de 9 barg. La temperatura del lecho del catalizador de 300 °C se mantuvo durante 24 horas bajo el suministro constante de hidrocarburos; después de lo cual, se aumentó a 350 °C a un índice de 1 °C/minuto. La corriente de producto gaseoso se analizó en línea mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890B, mientras la corriente de producto líquido se analizó periódicamente fuera de línea mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890B para confirmar la producción de C<sub>4</sub>+ y la conversión de suministro en el condensado. El análisis detallado de hidrocarburos se obtuvo al usar el método ASTM D6730. El rendimiento del catalizador promedio de 12 horas, desde un momento en la corriente de 96-140 horas se proporciona en la tabla más abajo.

20

Temperatura de lecho del catalizador	WHSV	Conversión de hexano	Producción de hexano para metano/etano	Producción de hexano para hidrocarburo C <sub>3</sub>	Producción de hexano para hidrocarburo C <sub>4</sub>	Producción de hexano para hidrocarburo C <sub>5</sub> +
350 °C	0.4	98.2 %	1.5 %	15.8 %	9.7 %	69.0

La composición de producto C<sub>5</sub>+ se midió en un porcentaje de masa. Este análisis GC fue de la siguiente manera:

Benceno	Tolueno	C8 aromático
2.6 %	11.9 %	15.5 %

25

Ejemplo 3: Rendimiento del catalizador promedio de 10 horas desde un momento en la corriente de 100-110 horas

El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió para el catalizador del Ejemplo 1. El reactor se calentó a 300 °C, y el suministro de nitrógeno se discontinuó y la WHSV de 0.4 de un n-pentano se introdujo en una contrapresión de 9 barg. El reactor se calentó lentamente a 353 °C y las condiciones se mantuvieron constantes durante 100 horas. La tabla más abajo es el rendimiento del catalizador promedio de 10 horas desde un momento en la corriente de 100-110 horas.

Temperatura de lecho del catalizador	WHSV	Conversión de n-pentano	Producción de pentano para metano/etano	Producción de pentano para hidrocarburo C <sub>3</sub>	Producción de pentano para hidrocarburo C <sub>4</sub>	Producción de pentano para hidrocarburo C <sub>5</sub> +
353 °C	0.4	96.5 %	1.1 %	12.5 %	11.8 %	74.6

10

La composición de producto C<sub>5</sub> + en una base de porcentaje de masa es de la siguiente manera:

Benceno	Tolueno	C8 aromático
3.6 %	9.2 %	20.2 %

15 Ejemplo 4: Suministro de nafta mezclada junto con diluyente de LPG

Un reactor operado con un suministro de nafta mezclada junto con diluyente de LPG. El reactor se operó a una temperatura en el rango 280-420 °C, preferentemente 350 °C y una presión de 9 barg. La velocidad de suministro fue equivalente a una velocidad espacial. El rendimiento promedio del reactor en las condiciones anteriores fue de la siguiente manera:

20

Temperatura de lecho del catalizador	WHSV	Conversión de nafta	Producción para metano/etano	Producción para hidrocarburo C <sub>3</sub> /C <sub>4</sub>	Producción para hidrocarburo C <sub>5</sub> +	Aumento de octanos
353 °C	0.4	96.5 %	1.1 %	15-20 %	75.80 %	20-25 puntos

Ejemplo 5: Suministro de nafta mezclada junto con diluyente de LPG y un lecho de extracción de azufre

5 Un reactor se opera con un suministro de nafta mezclada de 10,000-12,000 kg/h que contiene 90 ppm de azufre, junto con el flujo de diluyente de LPG de 2000 kg/h y un lecho de extracción de azufre que comprende un óxido metálico. El reactor se opera a una temperatura en el rango 280-420 °C, preferentemente 320 °C y una presión de 10 barg. El lecho de extracción de azufre se opera a una temperatura de 160-180 °C. La carga del catalizador fue equivalente a una velocidad espacial de 0.8-1.0/h. El rendimiento promedio del reactor en las condiciones anteriores fue de la siguiente manera:

10

Temperatura de lecho del catalizador	WHSV	Conversión de nafta a líquidos	Octano de suministro	Aumento de octanos del producto	Contenido de azufre del producto
320 °C	0.8	85 %	58-60	22-25 puntos	3-5 ppm

Ejemplo 6: Rendimiento del catalizador promedio de 10 horas desde un momento en la corriente de 520-530 horas

15 El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió para el catalizador del Ejemplo 1. El reactor se calentó a 300 °C, y el suministro de nitrógeno se discontinuó y la WHSV de 0.4 de un suministro de alcano mezclado se introdujo en una contrapresión de 0.34 barg. El reactor se calentó lentamente a 353 °C. El reactor se operó a una temperatura en el rango de 300-350 °C durante 520 horas. La temperatura del reactor se ajustó a 315 °C y  
 20 las condiciones se mantuvieron constantes. La tabla más abajo es el rendimiento del catalizador promedio de 10 horas desde un momento en la corriente de 520-530 horas. Composición de suministro:

n-hexano: 39 % en p/p  
 2-metilpentano: 24.6 % en p/p  
 3-metilpentano: 14.9 % en p/p  
 2,2-dimetilbutano: 2.2 % en p/p  
 2,3-dimetilbutano: 3.9 % en p/p

Metilciclopentano: 9.9 % en p/p

Ciclohexano: 5.5 % en p/p

Temperatura de lecho del catalizador	WHSV	Conversión a metano/etano	Conversión a hidrocarburo C <sub>3</sub>	Conversión a hidrocarburo C <sub>4</sub>	Conversión a hidrocarburo C <sub>5+</sub>
325 °C	0.4	0.4 %	7.6 %	6.8 %	85.2 %

La composición de aromáticos del producto (C5+) líquido en una base de porcentaje de masa es de la siguiente manera:

Benceno	Tolueno	Xilenos	C9 aromáticos
1.6 %	5.7 %	11.9 %	8.3 %

## REIVINDICACIONES

- 5           1. Un proceso para preparar una composición que comprende hidrocarburos alifáticos, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de cinco o más átomos de carbono por molécula; el proceso comprende:
- (a) proporcionar una primera mezcla de hidrocarburos que comprende isómeros de hidrocarburos;
- 10           (b) proporcionar un catalizador heterogéneo; el catalizador heterogéneo comprende:
- (i) pentasil-zeolita en un rango entre aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 %;
- (ii) sílice amorfo, alúmina amorfa o una combinación de estos, en un rango de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 %;
- 15           (iii) Zn y/o Cu, en un rango entre aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 3 % en peso; y
- (iv) al menos un metal intercambiado de la serie del Grupo VII en un rango de aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 6 % en peso;
- 20           (c) poner en contacto la primera mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo; y
- (d) formar una segunda mezcla de hidrocarburos que comprende moléculas que tienen cinco o más átomos de carbono, la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad de octanos y/o una menor presión de vapor en comparación con la primera mezcla de hidrocarburos.
- 25           2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la segunda mezcla de hidrocarburos tiene una mayor unidad de octanos de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 unidades.
- 30           3. El proceso de la reivindicación 2, caracterizado porque la segunda mezcla de hidrocarburos tiene un mayor número de octanos lineales.
4. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además: detener la formación de la segunda mezcla de hidrocarburos; aislar el catalizador heterogéneo; y

regenerar el catalizador heterogéneo para extraer los depósitos carbonáceos.

5 5. El proceso de la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador heterogéneo está a una temperatura de aproximadamente 200 °C a 700 °C durante la regeneración y la regeneración comprende pasar nitrógeno caliente húmedo o seco, aire o combinaciones de estos sobre el catalizador heterogéneo.

6. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador heterogéneo está dentro de uno o más miembros de lecho.

10 7. El proceso de la reivindicación 6, caracterizado porque cada miembro de lecho comprende uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.

8. El proceso de la reivindicación 7, caracterizado porque el nitrógeno caliente húmedo o seco, aire o combinaciones de estos se suministra a cada miembro de lecho del catalizador en paralelo a través de uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.

15 9. El proceso de la reivindicación 7, caracterizado porque poner en contacto la primera mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo comprende, además, usar un miembro de control de temperatura para controlar la temperatura de la primera mezcla de hidrocarburos, en donde el miembro de control de temperatura se ubica en o alrededor del uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.

20 10. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además:  
transferir calor usando uno o más intercambiadores cruzados o calentar la primera mezcla de hidrocarburos usando uno o más intercambiadores cruzados.

25 11. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además:  
usar un miembro de extracción de azufre que comprende un adsorbente;  
y  
operar el miembro de extracción de azufre a una temperatura capaz de extraer azufre.

30 12. El proceso de la reivindicación 11, caracterizado porque el adsorbente comprende un óxido metálico.

13. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además:  
obtener la primera mezcla de hidrocarburos de nafta de destilación directa derivada de una unidad de destilación de aceite crudo o de una gasolina o un condensado natural.

14. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la pentasil-zeolita comprende sílice/alúmina de aluminosilicato cristalino en una relación molar de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 100.

5 15. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la pentasil-zeolita comprende ZSM5.

16. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los metales de la serie del Grupo VII intercambiado para producir el catalizador heterogéneo es renio.

10 17. El proceso de la reivindicación 10, que comprende, además:  
obtener una mezcla líquida, semilíquida, gaseosa o semigaseosa, caracterizado porque la mezcla líquida, semilíquida, gaseosa o semigaseosa, se aísla corriente abajo del al menos un intercambiador cruzado.

15 18. El proceso de la reivindicación 16, que comprende, además, aislar la segunda mezcla de hidrocarburos en un tambor, torre de absorción, o columna de destilación o combinaciones de estos.

19. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además:  
poner en contacto la primera mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo en la etapa (c) a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y 500 °C.

20 20. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador heterogéneo se dimensiona para lograr una velocidad espacial por hora en peso en el rango de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 100.

25 21. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además:  
proporcionar una corriente de dilución de la composición de gas líquido de petróleo (LPG) que comprende tres y/o cuatro átomos de carbono por molécula.

22. Un proceso para preparar una composición que comprende hidrocarburos alifáticos, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de cinco o más átomos de carbono por molécula; el proceso comprende:

30 (a) proporcionar una primera mezcla de hidrocarburos que comprende isómeros de hidrocarburos C5 o C6 o combinaciones de estos, y, opcionalmente, una composición de gas líquido de petróleo (LPG) que comprende hidrocarburos C3 o C4, o combinaciones de estos;

- (b) proporcionar un catalizador heterogéneo; el catalizador heterogéneo comprende:
- (i) pentasil-zeolita en un rango entre aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 %;
  - 5 (ii) sílice amorfo, alúmina o una combinación de estos en un rango de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 %;
  - (iii) Zn y/o Cu, en un rango entre aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 3 % en peso; y
  - 10 (iv) al menos un metal intercambiado de la serie del Grupo VII en un rango de aproximadamente 0.05 % a aproximadamente 6 % en peso;
- (c) poner en contacto la primera mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo; y
- (d) formar una segunda mezcla de hidrocarburos que comprende moléculas que tienen cinco o más átomos de carbono; la segunda mezcla de hidrocarburos tiene un mayor número de octanos lineales y una menor presión de vapor en comparación con la primera mezcla de hidrocarburos.
- 15
23. El proceso de la reivindicación 22, que comprende, además:
- 20 poner en contacto el catalizador heterogéneo dentro de uno o más miembros de lecho.
24. El proceso de la reivindicación 23, caracterizado porque cada miembro de lecho comprende uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.
- 25
25. El proceso de la reivindicación 24, caracterizado porque contactar la primera mezcla de hidrocarburos con el catalizador heterogéneo comprende, además:
- usar un miembro de control de temperatura para controlar la temperatura de la primera mezcla de hidrocarburos, en donde el miembro de control de temperatura se ubica en o alrededor de al menos uno de uno o más puntos de suministro de la primera mezcla de hidrocarburos.
- 30
26. El proceso de la reivindicación 22, caracterizado porque la pentasil-zeolita comprende sílice/alúmina de aluminosilicato cristalino en una relación molar de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 100.

27. El proceso de la reivindicación 22, caracterizado porque la pentasil-zeolita comprende ZSM5.

5 28. El proceso de la reivindicación 22, caracterizado porque al menos uno de los metales de la serie del Grupo VII intercambiado para producir el catalizador heterogéneo es renio.

29. El proceso de la reivindicación 22, que comprende, además:  
detener la formación de la segunda mezcla de hidrocarburos;  
aislar el catalizador heterogéneo; y  
regenerar el catalizador heterogéneo para extraer los depósitos  
10 carbonáceos,  
caracterizado porque el catalizador heterogéneo es aproximadamente  
200 °C a 700 °C y  
en donde la regeneración comprende pasar nitrógeno caliente húmedo  
o seco, aire o combinaciones de estos sobre el catalizador heterogéneo.

15 30. El proceso de la reivindicación 29, caracterizado porque el nitrógeno caliente húmedo o seco, aire o combinaciones de estos usados para regenerar el catalizador heterogéneo se suministra a cada miembro de lecho del catalizador en paralelo a través de los puntos de suministro de hidrocarburos separados.

20 31. Un proceso de acuerdo con la Figura 1 para preparar una composición que comprende hidrocarburos de cadena lineal, olefínicos, cíclicos y/o aromáticos de siete o más átomos de carbono por molécula.

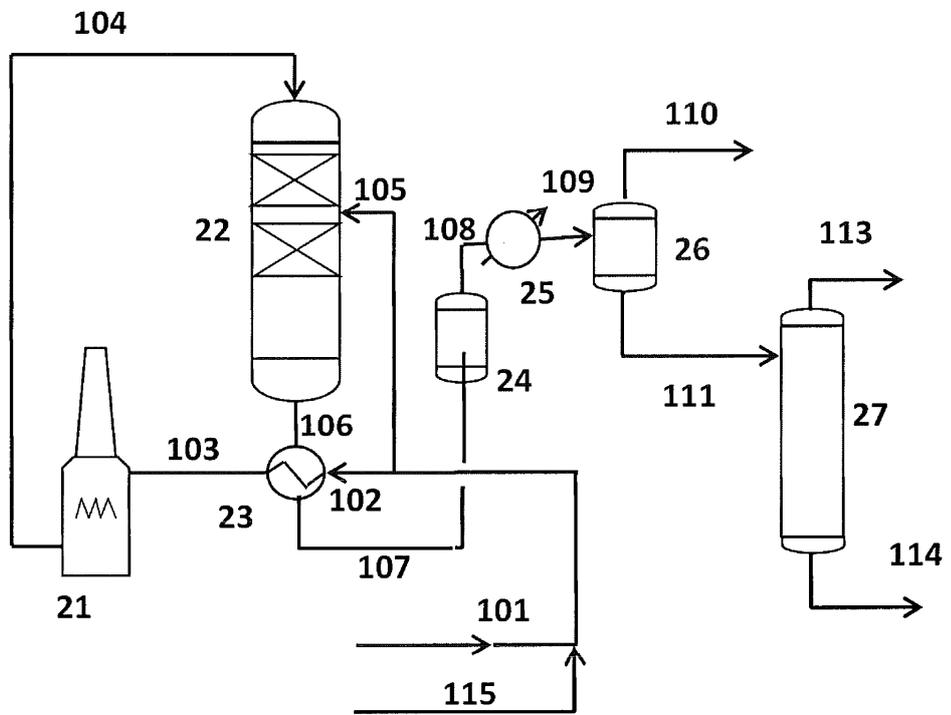


FIG. 1



- ②① N.º solicitud: 202090023  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.12.2018  
③② Fecha de prioridad: **15-12-2017**  
**20-12-2017**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2010104762 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC et al.) 16/09/2010, Párrafos [83 - 89].	1-31
A	US 4855524 A (HARANDI MOHSEN N et al.) 08/08/1989, Columna 6, línea 38 - columna 9, línea 52; columna 21, línea 50 - columna 24, línea 27.	1-31
A	EP 0250879 A1 (MOBIL OIL CORP) 07/01/1988, Reivindicación 1, ejemplo 5.	1-31
A	WO 2008147546 A1 (SAUDI BASIC IND CORP et al.) 04/12/2008, (resumen)	1-31
A	US 2014336432 A1 (BAO XINHE et al.) 13/11/2014, (resumen)	1-31
A	US 5603824 A (KYAN CHWAN P et al.) 18/02/1997, Reivindicación 1.	1-31

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
29.07.2020

Examinador  
B. Aragón Urueña

Página  
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J29/42** (2006.01)

**B01J29/48** (2006.01)

**C07C2/04** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI