

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 644**

51 Int. Cl.:

C07C 5/32 (2006.01)

C07C 13/15 (2006.01)

C07C 11/00 (2006.01)

C07C 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2019 PCT/US2019/020323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2019 WO19182744**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2019 E 19712339 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2022 EP 3768656**

54 Título: **Procesos y sistemas para la conversión de hidrocarburos**

30 Prioridad:

23.03.2018 US 201862647010 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.10.2022

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)**

**5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US**

72 Inventor/es:

**IACCINO, LARRY, L.;
COLEMAN, JOHN, S. y
LATTNER, JAMES, R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 926 644 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

Procesos y sistemas para la conversión de hidrocarburos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a procesos y sistemas de reactores para la conversión de hidrocarburos en alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos.

Antecedentes de la invención

10 Las olefinas (un alqueno) son una clase de compuestos hidrocarbonados insaturados que contienen al menos un par de átomos de carbono, estando los átomos de carbono del par directamente unidos por un doble enlace. Dado que los carbonos del doble enlace permiten que los compuestos reaccionen con una amplia variedad de otros compuestos para producir una amplia gama de productos útiles, los compuestos de olefina tienen una importancia comercial considerable.

15 Las olefinas se producen comercialmente mediante una variedad de procesos, por ejemplo, craqueo al vapor y craqueo catalítico fluido de hidrocarburos saturados. Dado que estos procesos producen olefinas que tienen un rango de pesos moleculares, y normalmente también otros productos no olefínicos, se han desarrollado tecnologías como procesos de deshidrogenación catalítica para producir olefinas específicas que tienen un número particular de átomos de carbono. La deshidrogenación catalítica incluye hacer reaccionar catalíticamente (es decir, deshidrogenar) un compuesto hidrocarbonado saturado como un alcano para producir una olefina, alquino, hidrocarburo cíclico y/o compuesto aromático deseado.

20 Un producto de olefina particularmente deseable es el propileno y el ciclopentadieno. Las tecnologías de deshidrogenación catalítica incluyen aquellas que reaccionan catalíticamente con propano para producir propileno; o la reacción de pentano para producir, por ejemplo, ciclopentadieno ("CPD") y/o su dímero diciticlopentadieno ("DCPD"). La deshidrogenación catalítica también incluye hacer reaccionar catalíticamente olefinas para producir un dialqueno, alquino, hidrocarburo cíclico y/o compuesto aromático deseado. La deshidrogenación catalítica también puede incluir reacciones de alquilación junto con la deshidrogenación, como la reacción catalítica de metano para formar benceno. Estas reacciones son altamente endotérmicas, por lo que deben llevarse a cabo a alta temperatura y se debe suministrar calor a la reacción para lograr niveles de conversión comercialmente atractivos.

25 Hay una serie de procesos comerciales de deshidrogenación, que incluye el proceso CATOFIN® (Lummus), el proceso OLEFLEX™ (Honeywell UOP), el reformado activo con vapor (STAR PROCESS™) (Uhde), el proceso de deshidrogenación en lecho fluidizado (FBD) (Snamprogetti-Yarsintez) y el proceso de lecho fijo Linde-BASF.

30 El proceso CATOFIN™, que se basa en el proceso Houdry Catadiene para la deshidrogenación del isobutano a isobuteno, deshidrogena el propano en 5-8 reactores de lecho fijo adiabáticos paralelos que contienen un catalizador de cromia-alúmina. Las condiciones del proceso incluyen una temperatura de aproximadamente 575-650°C y una presión entre 0.2 y 0.5 bar. El calor se suministra deteniendo frecuentemente la alimentación de propano a los reactores y calentando los lechos de catalizador a alta temperatura con gas producto de la combustión.

35 Otro proceso de lecho fijo, el STAR PROCESS™, opera a una presión de 6 a 9 bar y una temperatura de entre 500°C a 600°C. Se añade vapor a la alimentación del alcano para reducir la presión parcial del alcano, lo que resulta en una menor formación de coque. La alimentación se conduce a un primer reactor, que contiene un catalizador que comprende Pt-Sn soportado sobre un aluminato de zinc (básico). Se utiliza un aglutinante de aluminato de calcio/magnesio para estabilizar el catalizador en presencia del vapor. El catalizador está ubicado en tubos y el calor se suministra por fuego externo; existen gradientes térmicos radiales significativos dentro de los tubos. La mezcla de gases que sale del primer reactor se enfría antes de introducirse en el segundo reactor (llamado oxirreactor), donde se usa una mezcla de vapor-oxígeno para quemar selectivamente parte del hidrógeno formado durante la deshidrogenación. La combustión del hidrógeno desplaza el equilibrio hacia mayores rendimientos de olefina, pero una parte de la alimentación de hidrocarburos también se quema produciendo CO y CO₂.

40 Como el STAR PROCESS™, el proceso de deshidrogenación Linde-BASF es un proceso de reactor de lecho fijo que utiliza una alimentación de alcano diluida con vapor. El catalizador comprende Pt-Sn soportado sobre ZrO₂. El catalizador está ubicado en tubos y el calor se suministra por fuego externo; existen gradientes térmicos radiales significativos dentro de los tubos.

45 El proceso OLEFLEX™ utiliza un lecho de sedimentación con catalizador basado en Pt-Sn en un flujo radial múltiple, operando los reactores de lecho de sedimentación en serie a presiones entre 1 y 3 bar y una temperatura de 525°C a 705°C. El calor se suministra precalentando la alimentación y recalentando la corriente parcialmente convertida entre cada uno de los reactores.

50 Un proceso de lecho fluidizado, FBD, incorpora el uso de un sistema de reactor de craqueo catalítico fluido. La alimentación del alcano fluye a través de un reactor de lecho fluidizado por etapas, poniendo en contacto el alcano con catalizador de CrO_x/Al₂O₃ caliente promovido con un metal alcalino. La deshidrogenación del alcano se lleva a cabo a una presión de 1.1 a 1.5 bar y a una temperatura de 550°C a 600°C. Se formaron depósitos de carbón en el

5 catalizador durante la deshidrogenación, lo que resultó en un catalizador desactivado. El catalizador desactivado se transporta a un regenerador conectado al reactor para quemar los depósitos de carbono, lo que reactiva el catalizador para su reutilización. Se añade gas combustible al regenerador para proporcionar suficiente calor para que un catalizador caliente pueda regresar al reactor para suministrar el calor de reacción. El catalizador regenerado se devuelve al reactor de lecho fluidizado a una temperatura significativamente más alta que la temperatura de salida de calor objetivo. Otro documento US2005/0119515 describe un proceso de deshidrogenación en un lecho fluidizado en presencia de oxígeno para proporcionar calor por combustión del hidrógeno generado durante el proceso de deshidrogenación, y en el que parte del gas producto se recircula a la zona de reacción.

10 En cada uno de los ejemplos anteriores, se introduce calor en el reactor de tal manera que al menos una parte del catalizador y/o al menos una parte de la corriente de hidrocarburos se exponen a temperaturas indeseablemente altas que dan como resultado la desactivación/daño del catalizador y/o reacciones indeseables como el craqueo de hidrocarburos con un número de carbono más bajo y la producción de coque (es decir, hidrocarburo no volátil).

15 Dado que la deshidrogenación catalítica de olefinas es una reacción de equilibrio, las condiciones del proceso afectan a la cantidad de olefina que se puede producir. Un ejemplo de dicha reacción es la deshidrogenación de propano para producir propileno: $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$ ($\Delta H_{298}^0 = 124.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Por consiguiente, el calor ($124.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) se requiere para deshidrogenar propano, lo que significa que la reacción es una reacción endotérmica. Por lo general, la deshidrogenación de alcano C_2 - C_4 para producir olefina C_2 - C_4 requiere una temperatura de reacción en el rango de 550°C a 750°C , siendo la conversión del alcano aproximadamente del 50% a aproximadamente 1 bar.

20 Se pueden obtener conversiones más altas de alcano a olefina aumentando la temperatura de reacción y/o reduciendo la presión parcial del gas hidrógeno (hidrógeno molecular). Sin embargo, el aumento de la temperatura puede reducir la selectividad a la olefina deseada y dar como resultado que se produzcan subproductos indeseables adicionales a través de una o más reacciones secundarias de hidrogenólisis, craqueo e isomerización no deseadas (p.ej., mayor craqueo de alimentación a metano).

25 Lo que se desea es un proceso alternativo para una reacción de deshidrogenación de alcanos. Se desean particularmente procesos para convertir alcano en un producto deseado con alta conversión del alcano y alta selectividad para el producto deseado.

Compendio de la invención

30 Se describe un proceso para la deshidrogenación endotérmica que comprende poner en contacto un material catalizador en un reactor de lecho móvil que tiene al menos una zona de reacción, comprendiendo el reactor de lecho móvil un intercambiador de calor que contiene un medio de calentamiento, en el que el material catalizador y el medio de calentamiento no se ponen en contacto entre sí, y en el que al menos el 50% de la entalpía delta de la al menos una zona de reacción se proporciona por el intercambiador de calor; y poner en contacto una materia prima que comprende hidrocarburos con el material catalizador en la al menos una zona de reacción del reactor de lecho móvil en condiciones de reacción para convertir al menos una parte de los hidrocarburos a un primer efluente que comprende un producto que comprende alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos.

35 Los ejemplos no limitantes de los hidrocarburos en la materia prima comprenden hidrocarburos C_2 - C_{10} acíclicos que incluyen, pero no se limitan a, alcanos (p.ej., etano, propano, butano, pentano, hexano, etc.), alquenos (p.ej., etileno, propileno, butileno, etc.), alquinos (p.ej., etino, propino, 1-butino, 2-butino, etc.), dialquenos (p.ej., 1,2-propadieno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, etc.), y cualquier combinación de los mismos.

40 Los ejemplos no limitantes del material catalizador comprenden al menos un metal o compuesto metálico que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb y cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos no limitantes del movimiento de partículas en la al menos una zona de reacción del reactor de lecho móvil son un régimen de burbujeo, un régimen turbulento y/o un régimen de transporte.

45 Los ejemplos no limitantes del medio de calentamiento comprenden vapor, un producto de combustión, un gas caliente, una sal fundida y/o un metal fundido.

50 El intercambiador de calor puede atravesar al menos una parte de la al menos una zona de reacción. Alternativamente, el intercambiador de calor no atraviesa al menos una parte de la al menos una zona de reacción. En cualquier caso, el intercambiador de calor comprende un conducto de transferencia de calor. Los ejemplos no limitantes de configuraciones de conductos de transferencia de calor incluyen una pluralidad de tubos de bayoneta en una configuración vertical de alimentación inferior; una pluralidad de tubos de bayoneta en una configuración vertical de alimentación superior; una pluralidad de tubos en configuración horizontal; una pluralidad de tubos en configuración vertical; y cualquier combinación de los mismos.

55 Opcionalmente, un deflector está presente en la al menos una zona de reacción, y la al menos una zona de reacción incluye dos zonas de reacción y en lados opuestos del deflector.

Opcionalmente, el proceso puede comprender, además: separar al menos parte del material catalizador del primer efluente para producir (1) una corriente de catalizador separada (que opcionalmente puede estar sustancialmente libre de catalizador) y (2) una corriente de producto; y devolver el material catalizador separado al reactor de lecho móvil. La corriente de producto puede, por ejemplo, salir del reactor de lecho móvil a una temperatura de salida de aproximadamente 350°C a aproximadamente 800°C, en el que el tiempo de exposición acumulativo de una fase fluida de hidrocarburo a temperaturas 50°C mayores que la temperatura de salida es menor del 10% del tiempo total de exposición, y en el que un tiempo de exposición acumulativo del material catalizador a temperaturas 50°C superiores a la temperatura de salida es inferior al 10% del tiempo total del material catalizador en el reactor de lecho móvil.

El proceso puede además incluir opcionalmente poner en contacto el intercambiador de calor con una corriente de gas auxiliar que comprende vapor, gas inerte, hidrógeno y/o hidrocarburos ligeros, en el que la corriente de gas auxiliar y el medio de calefacción no entran en contacto.

El proceso puede además incluir opcionalmente transferir al menos una parte del material catalizador a una zona de renovación y/o a una zona de regeneración para producir un material catalizador renovado y/o un material catalizador regenerado; y devolver al menos una parte del material catalizador renovado y/o el material catalizador regenerado a al menos una zona de reacción.

El proceso puede además incluir opcionalmente poner en contacto la materia prima con un material particulado de transporte que tiene funcionalidad de combustión selectiva de hidrógeno, almacenamiento de hidrógeno y/o almacenamiento de oxidante.

Breve descripción de las figuras

La figura 1A muestra un ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica.

La figura 1B muestra una configuración de ejemplo de un intercambiador de calor en una configuración vertical de alimentación superior.

La figura 1C muestra una vista superior de la configuración de ejemplo del intercambiador de calor de la FIG. 1B.

La figura 1D muestra otra configuración de ejemplo de un intercambiador de calor en una configuración vertical de alimentación inferior.

La figura 1E muestra otra configuración de ejemplo de un intercambiador de calor en una configuración horizontal.

La figura 1F muestra otra configuración de ejemplo de un intercambiador de calor en una configuración horizontal por etapas.

La figura 1G muestra otra configuración de ejemplo de un intercambiador de calor en una configuración vertical por etapas.

La figura 2 muestra otro ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica.

La figura 3 muestra otro ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica.

La figura 4 muestra otro ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica.

Descripción detallada de la invención

I. Definiciones

Para facilitar la comprensión de la presente invención, a continuación se definen una serie de términos y frases.

El término "hidrocarburo" significa una clase de compuestos que contienen hidrógeno unido al carbono y abarca (i) compuestos hidrocarbonados saturados, (ii) compuestos hidrocarbonados insaturados y (iii) mezclas de compuestos hidrocarbonados (saturados y/o insaturados), que incluyen mezclas de compuestos hidrocarbonados que tienen diferentes valores de n. El término "C_n" significa hidrocarburo(s) que tiene(n) n átomo(s) de carbono por molécula, en los que n es un número entero positivo.

Como se usa en el presente documento, el término "hidrocarburo ligero" significa hidrocarburos parafínicos y/u olefínicos ligeros compuestos sustancialmente de hidrógeno y carbono solamente y tiene de uno a no más de 4 átomos de carbono.

El término "hidrocarburo saturado" se refiere a hidrocarburos que no tienen enlaces múltiples e incluye, pero no se limita a, alcanos y cicloalcanos.

El término "hidrocarburo insaturado" se refiere a hidrocarburos que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono e incluye, pero no se limita a, alquenos, dialquenos, alquinos, cicloalquenos y cicloalquenos.

El término "hidrocarburo cíclico" indica grupos tales como ciclopropano, ciclopropileno, ciclobutano, ciclobutadieno, etc., y análogos sustituidos de estas estructuras. Estos hidrocarburos cíclicos pueden ser estructuras de anillos sencillos o múltiples. Preferiblemente, el término "hidrocarburo cíclico" se refiere a compuestos no aromáticos.

5 El término "C₅ cíclico" incluye, pero no se limita a, ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno y mezclas de dos o más de los mismos. El término "C₅ cíclico" también incluye análogos alquilados de cualquiera de los anteriores, p.ej., metilciclopentano, metilciclopenteno y metilciclopentadieno. Debe reconocerse para los fines de la invención que el ciclopentadieno se dimeriza espontáneamente con el tiempo para formar dicitriclopentadieno a través de la condensación de Diels-Alder en una variedad de condiciones, incluidas la temperatura y la presión ambientales.

10 El término "hidrocarburo acíclico" incluye, pero no se limita a, hidrocarburos lineales y ramificados saturados y no saturados.

15 El término "alcano" se refiere a hidrocarburos saturados no aromáticos con la fórmula general C_nH_(2n+2), donde n es 1 o mayor. Un alcano puede ser de cadena lineal o ramificada. Los ejemplos de alcanos incluyen, pero no están limitados a, metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano y octano. Se pretende que "alcano" abarque todas las formas isoméricas estructurales de un alcano. Por ejemplo, butano abarca n-butano e isobutano; el pentano abarca n-pentano, isopentano y neopentano.

20 El término "alqueno", denominado alternativamente como "olefina", se refiere a un hidrocarburo insaturado ramificado o no ramificado que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Un alqueno simple comprende la fórmula general C_nH_{2n}, donde n es 2 o mayor. Los ejemplos de alquenos incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, butileno, penteno, hexeno y hepteno. Se pretende que "alqueno" abarque todas las formas isoméricas estructurales de un alqueno. Por ejemplo, butileno abarca but-1-eno, (Z)-but-2-eno, etc.

25 El término "aromático" significa un hidrocarburo cíclico plano con dobles enlaces conjugados, como el benceno. Como se usa en el presente documento, el término aromático abarca compuestos que contienen uno o más anillos aromáticos, que incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno y xileno, y compuestos aromáticos polinucleares (PNA), que incluyen naftaleno, antraceno, criseno y sus versiones alquiladas. El término "compuestos aromáticos C₆₊" incluye compuestos basados en un anillo aromático que tiene seis o más átomos en el anillo, que incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno y xileno, y compuestos aromáticos polinucleares (PNA), que incluyen naftaleno, antraceno, criseno y sus versiones alquiladas.

El término "coque" incluye, pero no se limita a, un hidrocarburo con bajo contenido de hidrógeno que se adsorbe en la composición del catalizador.

30 El término "materia prima C₅" incluye una materia prima que contiene n-pentano, como una materia prima que es predominantemente pentano normal e isopentano (también denominado metilbutano), con fracciones más pequeñas de ciclopentano y neopentano (también denominado como 2,2-dimetilpropano).

35 El término "deshidrogenación" incluye reacciones químicas que implican la eliminación de hidrógeno de una molécula orgánica. La deshidrogenación en la presente divulgación puede ser oxidativa o no oxidativa. Además, la deshidrogenación en la presente divulgación abarca la deshidrogenación junto con el acoplamiento como la conversión de metano, hidrocarburos C₂, C₃, C₄ y C₅ a compuestos aromáticos.

Todos los números y referencias a la Tabla periódica de elementos se basan en la nueva notación establecida en 63(5) Chemical and engineering news 27 (1985), a menos que se especifique lo contrario.

40 El término "metal del Grupo 10" significa un elemento del Grupo 10 de la Tabla Periódica e incluye, pero no se limita a, Ni, Pd y Pt, y una mezcla de dos o más de los mismos.

El término "metal del Grupo 11" significa un elemento del Grupo 11 de la Tabla Periódica e incluye, pero no se limita a, Cu, Ag, Au y una mezcla de dos o más de los mismos.

El término "metal alcalino del Grupo 1" significa un elemento del Grupo 1 de la Tabla Periódica e incluye, pero no se limita a, Li, Na, K, Rb, Cs y una mezcla de dos o más de los mismos, y excluye al hidrógeno.

45 El término "metal alcalinotérreo del grupo 2" significa un elemento del grupo 2 de la tabla periódica e incluye, pero no se limita a, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y una mezcla de dos o más de los mismos.

El término "metal de tierras raras" significa un elemento de la serie de los lantánidos de la tabla periódica, así como el escandio y el itrio. El término metal de tierras raras incluye, pero no se limita a, lantano, praseodimio, neodimio, cerio, itrio y una mezcla de dos o más de los mismos.

50 El término "oxígeno" incluye aire, O₂, H₂O, CO y CO₂.

Como se usa en el presente documento, el término "tamiz molecular de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "material de familia MCM-22" o "zeolita de la familia MCM-22") incluye uno o más de: tamices moleculares fabricados a partir de una celda unitaria de bloque de construcción cristalina común de primer grado, cuya celda

unitaria tiene la topología de estructura MWW. (Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos que, si se colocan en mosaico en un espacio tridimensional, describe la estructura cristalina. Dichas estructuras cristalinas se analizan en el "Atlas of Zeolite Framework Types", Quinta edición, 2001); tamices moleculares fabricados a partir de un bloque de construcción común de segundo grado, que es un mosaico bidimensional de dichas celdas unitarias de topología de estructura MWW, que forman una monocapa de espesor de una celda unitaria, preferiblemente un espesor de celda unitaria c ; tamices moleculares fabricados a partir de bloques de construcción comunes de segundo grado, que son capas de espesor de una o más de una celda unitaria, en la que la capa de espesor de más de una celda unitaria se genera a partir del apilamiento, empaquetado o unión de al menos dos monocapas de espesor de una celda unitaria. El apilamiento de dichos bloques de construcción de segundo grado puede ser en una forma regular, una forma irregular, una forma aleatoria o cualquier combinación de las mismas; y tamices moleculares constituidos por cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o aleatoria de celdas unitarias que tengan la topología de estructura MWW.

La familia MCM-22 incluye aquellos tamices moleculares que tienen un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 y 3.42 ± 0.07 Angstrom. Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar el material se obtienen mediante técnicas estándar que utilizan el doblete K-alfa de cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y una computadora asociada como sistema de recolección.

Como se usa en el presente documento, el término "tamiz molecular" se usa como sinónimo del término "material cristalino microporoso" o "zeolita".

Como se usa en el presente documento, el término "selectividad" significa los moles de carbono en el respectivo C_5 cíclico, DPC, C_1 , y C_{2-4} formado dividido por los moles totales de carbono en el pentano convertido. Por ejemplo, el término "selectividad de carbono a C_5 cíclico de al menos 30%" significa que se forman al menos 30 moles de carbono en el C_5 cíclico por 100 moles de carbono en el pentano convertido.

Como se usa en el presente documento, el término "conversión" significa los moles de carbono en la materia prima de C_5 acíclico que se convierte en un producto. La frase "una conversión de al menos el 70% de dicha materia prima de C_5 acíclico para dicho producto" significa que al menos el 70% de los moles de dicha materia prima de C_5 acíclico se convirtió en un producto.

Como se usa en el presente documento, el "valor alfa" de un catalizador de tamiz molecular es una medida de la actividad de craqueo de ese catalizador usando conversión de n -hexano a 538°C en un reactor de flujo pistón de cuarzo a presión atmosférica. La actividad de craqueo catalítico se indica típicamente por el porcentaje en peso de conversión de hexano en hidrocarburos C_1 a C_5 de punto de ebullición más bajo. Las condiciones experimentales de la prueba incluyen dimensionar el catalizador a malla 14-25 y diluir con cuarzo, y calentar el catalizador a una temperatura constante de 538°C y exposición a la alimentación en el reactor de flujo pistón. La alimentación consiste en una mezcla de n -hexano en helio, a una presión parcial de hexano de 100 Torr (133 mbar). El WHSV se ajusta para mantener la conversión de hexano entre 5 y 25%. Se miden cuatro puntos de datos a los 4 minutos, 11 minutos, 18 minutos y 25 minutos de tiempo en funcionamiento. El valor alfa presentado se toma después de 18 minutos en funcionamiento. La actividad de craqueo de n -hexano, expresada como Alfa, se define como la constante de velocidad de primer orden para la conversión de n -hexano respecto a un patrón de sílice-alúmina (catalizador de aluminosilicato amorfo obtenido por cogelificación, 10% de alúmina, área superficial de $420 \text{ m}^2/\text{g}$, sin cationes en la solución de intercambio de base), y se determina usando la fórmula: $\alpha = A \cdot \ln(1-X) / \tau$; donde " α " es la constante de velocidad relativa de primer orden, y:

- "A" incluye la constante de velocidad de referencia y la conversión de unidades = -1.043 ;
- "X" es la conversión fraccionaria;
- " τ " es el tiempo de residencia = $w_t / (\rho \cdot F)$;
- " ρ " es la densidad de empaquetado en g/cm^3 ;
- "F" es el caudal de gas en cm^3/min ;
- "wt" es el peso del catalizador en g.

Los valores alfa para algunos catalizadores típicos son: ZSM-5 sin intercambio catiónico (38) y con intercambio de H^+ (45); Faujasita sintética intercambiada en iones de calcio (1.1) e intercambiada en $\text{H}(\text{NH}_4)$ (6,400).

En cualquier realización, la composición catalítica descrita en el presente documento tiene un valor alfa (como el medido antes de la adición del metal del Grupo 10, preferiblemente platino) inferior a 25, alternativamente inferior a 15, alternativamente de 1 a 25, alternativamente de 1.1 a 15.

Como se usa en el presente documento, el término "sistema reactor de deshidrogenación" se refiere a un sistema que

incluye uno o más reactores y todo el equipo necesario y opcional usado en las reacciones de deshidrogenación.

Como se usa en el presente documento, el término "reactor" se refiere a cualquier recipiente(s) en el que se produce una reacción química. El reactor incluye reactores distintos, así como zonas de reacción dentro de un solo aparato reactor y, según corresponda, zonas de reacción en múltiples reactores. En otras palabras, y como es habitual, un único reactor puede tener múltiples zonas de reacción. Cuando la descripción se refiere a un primer y segundo reactor, el experto en la materia reconocerá fácilmente que dicha referencia incluye dos reactores, así como un único recipiente reactor que tiene una primera y una segunda zonas de reacción. Asimismo, se reconocerá que un efluente del primer reactor y un efluente del segundo reactor incluyen el efluente de la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción de un solo reactor, respectivamente.

Un reactor/zona de reacción puede ser un reactor/zona de reacción adiabático o un reactor/zona de reacción diabático. Como se usa en el presente documento, el término "adiabático" se refiere a una zona de reacción para la cual esencialmente no hay entrada de calor al sistema más que por un fluido de proceso que fluye. Una zona de reacción que tiene pérdidas inevitables debido a la conducción y/o la radiación también puede considerarse adiabática para los fines de esta invención. Como se usa en el presente documento, el término "diabático" se refiere a un reactor/zona de reacción a la que se suministra calor por un medio además del proporcionado por el fluido del proceso que fluye.

Como se usa en el presente documento, el término reactor de "lecho móvil" se refiere a una zona o recipiente con contacto de sólidos (p.ej., partículas catalíticas) y el gas fluye de tal manera que la velocidad superficial del gas (U) es suficiente para fluidizar las partículas sólidas (es decir, por encima de la velocidad mínima de fluidización U_{mf}). Un reactor de lecho móvil puede operar bajo varios regímenes de flujo, incluido el régimen de burbujeo ($U_{mf} < U < U_{mb}$), régimen de slug ($U_{mb} < U < U_c$), régimen de fluidización de transición a turbulento y turbulento ($U_c < U < U_{tr}$), y régimen de fluidización rápida ($U > U_{tr}$), donde U_{mf} es la velocidad mínima de fluidización, U_{mb} es la velocidad mínima de burbujeo, U_c es la velocidad a la que la fluctuación en los picos de presión, y U_{tr} es la velocidad de transporte. Estos diferentes regímenes de fluidización se han descrito, por ejemplo, en Kunii, D., Levenspiel, O., Capítulo 3 de Fluidization Engineering, (2^a Edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991), y Walas, S. M., Capítulo 6 de Chemical Process Equipment, (2^a Edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010).

Un reactor de lecho móvil puede ser un "reactor de lecho móvil circulante", que se refiere a un lecho móvil con un movimiento de sólidos (p.ej., material catalizador) a través del reactor y al menos una recirculación parcial de los sólidos (p.ej., material catalizador). Por ejemplo, los sólidos (p.ej., material catalizador) pueden haberse retirado del reactor, regenerado, recalentado y/o separado de la corriente de producto y luego devuelto al reactor. Además, un reactor de lecho móvil puede ser un "reactor de lecho cautivo" en el que los sólidos (p.ej., material catalizador) pueden circular entre las zonas de reacción pero no circulan, en forma de flujo continuo, entre el reactor y un recipiente separado (p.ej., para realizar recalentamiento y/o regeneración). Los sólidos (p.ej., material catalizador) pueden retirarse del reactor y devolverse (junto con cualquier adición de sólidos nuevos) al reactor después de que la regeneración por lotes se realice en un recipiente separado. Además, la presencia de un ciclón externo (o cualquier dispositivo similar para separar los sólidos de la corriente de efluentes del reactor) y su tubo vertical de retorno se considera parte del reactor de lecho móvil cautivo (es decir, no constituye un recipiente separado) con el fin de definir un reactor de lecho móvil cautivo. Como se usa en el presente documento, el término reactor de "transporte" (también conocido como reactor ascendente) se refiere a una zona o recipiente (como una tubería cilíndrica vertical) que se usa para el transporte ascendente neto de sólidos (p.ej., partículas catalíticas) en regímenes de fluidización rápida o de fluidización de transporte neumático. Los regímenes de fluidización rápida y de fluidización por transporte neumático se caracterizan por velocidades superficiales del gas (U) mayores que la velocidad de transporte (U_{tr}). Los regímenes de fluidización rápida y fluidización por transporte neumático también se describen en Kunii, D., Levenspiel, O., Capítulo 3 de Fluidization Engineering, (2^a edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991) y Walas, S. M., Capítulo 6 de Chemical process equipment, (2^a edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010). Un reactor de lecho fluidizado, como un reactor de lecho fluidizado circulante, puede funcionar como un reactor de transporte. El "diámetro promedio" para partículas en el rango de 1 a 3500 μm se determina usando un MASTERSIZER™ 3000 disponible de Malvern Instruments, Ltd., Worcestershire, Inglaterra. A menos que se indique lo contrario, el tamaño de partícula se determina en D50. D50 es el valor del diámetro de partícula al 50% en la distribución acumulada. Por ejemplo, si D50 = 5,8 μm , entonces el 50% de las partículas de la muestra son iguales o mayores que 5,8 μm y el 50% son menores de 5,8 μm . Por el contrario, si D90=5,8 μm , entonces el 10% de las partículas de la muestra son mayores de 5,8 μm y el 90% son menores de 5,8 μm . El "diámetro promedio" para partículas en el rango de 3 mm a 50 mm se determina usando un micrómetro en una muestra representativa de 100 partículas.

Para los fines de la invención, 1 psi es equivalente a 6.895 kPa. Asimismo, 1 psig es equivalente a 6.895 kPa manométricos (kPa-g).

II. Proceso de conversión de hidrocarburos

Esta invención se refiere a un proceso de deshidrogenación para convertir hidrocarburos en alquenos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos en un sistema reactor. El proceso puede comprender calentar el material catalizador, opcionalmente en al menos una zona de reacción y/o en al menos una zona de calentamiento sin reacción, con un intercambiador de calor que tenga un medio de calentamiento contenido en él de manera que el catalizador y el medio de calentamiento no entren en contacto. Cuando el calentamiento del material catalizador ocurre en al menos

una zona de reacción, la al menos una zona de reacción también se calienta por el intercambiador de calor. Cuando el calentamiento del material catalizador se produce en al menos una zona de calentamiento sin reacción, el catalizador calentado y el correspondiente gas de transporte, al menos en parte, calientan la al menos una zona de reacción. Además, el proceso puede comprender poner en contacto una materia prima que comprende hidrocarburos y opcionalmente hidrógeno y/u opcionalmente vapor de agua o hidrocarburo ligero con un material catalizador en al menos una zona de reacción en condiciones de reacción para convertir al menos una parte de los hidrocarburos en un primer efluente que comprende alquenos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos. La al menos una zona de reacción y/o la al menos una zona de calentamiento sin reacción tiene una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1100°C. El medio de calentamiento tiene una temperatura de aproximadamente 600°C a aproximadamente 1300°C al entrar en el intercambiador de calor y una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 850°C al salir del intercambiador de calor. Opcionalmente, el proceso puede comprender además proporcionar un gas auxiliar que comprende hidrógeno, alcanos (p.ej., alcanos C₁-C₄) y/o alquenos (p.ej., alquenos C₁-C₄) a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1000°C para opcionalmente calentar más la al menos una zona de reacción. En cualquier realización, la materia prima entra en la al menos una zona de reacción a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C. Además, la materia prima y el gas auxiliar pueden proporcionarse a al menos una zona de reacción en diferentes lugares a través de diferentes entradas.

El proceso de deshidrogenación puede ser, por ejemplo, para la conversión de una materia prima C₅ acíclica para un producto que comprende compuestos C₅ cíclicos (p.ej., ciclopentadieno). El proceso que comprende las etapas de poner en contacto dicha materia prima y, opcionalmente, hidrógeno bajo condiciones de conversión de C₅ acíclico en presencia de una o más composiciones catalíticas, que incluyen, pero no se limitan a, las composiciones catalíticas descritas en el presente documento, y que proporcionan un gas auxiliar como se describe en el presente documento para formar dicho producto.

El producto del proceso para la conversión de una materia prima C₅ acíclica comprende compuestos C₅ cíclicos que comprenden uno o más de ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno y cualquier combinación de los mismos. El compuesto C₅ cíclicos pueden comprender al menos aproximadamente 20% en peso, o 30% en peso, o 40% en peso, o 70% en peso de ciclopentadieno, o en el rango de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 80% en peso, alternativamente de 20% en peso a 70% en peso.

Las condiciones de conversión de C₅ acíclico pueden incluir al menos una temperatura, una presión parcial de n-pentano y una velocidad espacial por hora ponderada (WHSV). La temperatura está en el rango de aproximadamente 400°C (o 450°C o 500°C) a aproximadamente 700°C (o 650°C o 600°C). La presión parcial de n-pentano está en el rango de aproximadamente 20.685 kPa (3 psia) a aproximadamente 689.5 kPa (100 psia) (o 344.75 kPa (50 psia) o 137.5 kPa (20 psia)) en la entrada del reactor. El WHSV está en el rango de aproximadamente 1 h⁻¹ a aproximadamente 50 h⁻¹ (o 20 h⁻¹). Dichas condiciones incluyen una relación molar del hidrógeno opcional a la materia prima C₅ acíclico en el rango de aproximadamente 0 (o 1) a 3 (o 2). Dichas condiciones también pueden incluir hidrocarburos C₁-C₄ con la alimentación de C₅ acíclico.

El proceso para la conversión de n-pentano a ciclopentadieno puede comprender, por ejemplo, las etapas de poner en contacto n-pentano y, opcionalmente, hidrógeno (si está presente, típicamente H₂ está presente en una proporción de n-pentano de 0.01 a 3.0) con una o más composiciones catalíticas, que incluyen pero no se limitan a, las composiciones catalíticas descritas en el presente documento, y proporcionan un gas auxiliar como se describe en el presente documento para formar ciclopentadieno a una temperatura de 400° C a 700 °C, una presión parcial de n-pentano de 3 a aproximadamente 689.5 kPa (100 psia) en la entrada del reactor, y una velocidad espacial por hora en peso de 1 a aproximadamente 50 h⁻¹.

Alternativamente, el proceso de deshidrogenación puede ser, por ejemplo, para convertir etano a etileno, propano a propileno y/o butano a butenos. Las condiciones de conversión para dicho proceso pueden incluir temperaturas en el rango de aproximadamente 400°C (o 450°C o 500°C) a aproximadamente 700°C (o 650°C o 600°C o 550°C). La materia prima para este proceso de deshidrogenación de ejemplo puede incluir más de o igual a aproximadamente 50% en moles (o un 75% en moles o un 95% en moles) de alcano (es decir, etano, propano y/o butano). El WHSV puede estar en el rango de aproximadamente 0.1 h⁻¹ a aproximadamente 100 h⁻¹ (o 50 h⁻¹ o 20 h⁻¹). Dichas condiciones incluyen una relación molar del hidrógeno opcional al material de alimentación alcano en el rango de aproximadamente 0 (o 1) a 3 (o 2).

Alternativamente, el proceso de deshidrogenación puede ser, por ejemplo, para convertir metano en compuestos aromáticos. Las condiciones de conversión para dicho proceso pueden incluir temperaturas en el rango de aproximadamente 500°C (o 550°C o 600°C) a aproximadamente 1000°C (o 950°C o 900°C o 800°C) y presiones en el rango de aproximadamente 68.95 kPa (10 psia) (o 103.42 kPa (15 psia) o 137.9 kPa (20 psia)) a aproximadamente 689.5 kPa (100 psia) (o 517.12 kPa (75 psia) o 413.7 kPa (60 psia)). Se pueden incluir opcionalmente etano, hidrógeno, agua, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono en la materia prima con metano. La materia prima para este proceso de deshidrogenación de ejemplo puede incluir más de o igual a aproximadamente 90% en moles (o un 95% en moles o un 99% en moles) de metano y, cuando se incluye, menos de o igual a aproximadamente 10% en moles (o un 5% en moles o un 1% en moles) de uno o más gases. El WHSV puede estar en el rango de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 100 h⁻¹ (o 50 h⁻¹ o 20⁻¹).

A. Materia prima y gas auxiliar opcional

En el proceso, una materia prima que comprende hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos C₂-C₁₀ acíclicos, se proporcionan a un sistema reactor que comprende un material catalizador y un material inerte. Los hidrocarburos C₂-C₁₀ acíclicos incluyen, pero no se limitan a, alcanos (p.ej., etano, propano, butano, pentano, hexano, etc.), alquenos (p.ej., etileno, propileno, butileno, etc.), alquinos (p.ej., etino, propino, 1-butino, 2-butino, etc.), dialquenos (p.ej., 1,2-propadieno, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, etc.), y cualquier combinación de los mismos. Una materia prima hidrocarbonada C₂-C₁₀ acíclica, útil en el presente documento, se puede obtener a partir de petróleo crudo o condensado de gas natural. Opcionalmente, el hidrógeno también puede estar presente en la materia prima. La relación molar de hidrógeno opcional a hidrocarburo está entre aproximadamente 0 (o 1) y aproximadamente 3 (o 2). Puede incluirse hidrógeno en la materia prima para minimizar la producción de material de coque en el material en partículas y/o para fluidizar el material en partículas en al menos una zona de reacción.

La materia prima comprende al menos aproximadamente el 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso, o 90% en peso de hidrocarburos (p.ej., en el rango de aproximadamente 50% en peso (o 60% en peso o 75% en peso o 90% en peso) hasta aproximadamente 100% en peso (o 95% en peso o 90% en peso)). La cantidad de hidrocarburos en la materia prima convertida en alquenos acíclicos. (p.ej., pentenos acíclicos y pentadienos acíclicos), hidrocarburos cíclicos (p.ej., ciclopentano, ciclopenteno y ciclopentadieno) y/o compuestos aromáticos (p.ej., benceno) es mayor o igual a aproximadamente 5% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso, 60% en peso, 70% en peso, 80% en peso o 90% en peso (p.ej., en el rango de aproximadamente 5% en peso (o 25% en peso o 50% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 95% en peso o 90% en peso o 75% en peso)).

Por ejemplo, al convertir una materia prima C₅ acíclica a un producto que comprende compuestos C₅ cíclicos, la materia prima puede comprender preferiblemente una materia prima C₅ acíclica y puede incluir C₅ craqueados (en varios grados de insaturación: alquenos, dialquenos, alquinos) producidos por procesos químicos y de refinado, como craqueo catalítico fluido (FCC), reformado, hidrocrqueo, hidrotatamiento, coquización y craqueo al vapor. Por ejemplo, la materia prima C₅ acíclica útil en el proceso comprende pentano, penteno, pentadieno y mezclas de dos o más de los mismos. La materia prima C₅ acíclica comprende, por ejemplo, al menos aproximadamente 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso, o 90% en peso de n-pentano, o en el rango de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso de n-pentano.

La materia prima hidrocarbonada C₅ acíclica opcionalmente no comprende compuestos aromáticos C₆, como el benceno. Cuando están presentes, los compuestos aromáticos C₆ están presentes en menos del 5% en peso, o del 1% en peso, o del 0,01% en peso. Además, o alternativamente, la materia prima hidrocarbonada opcionalmente no comprende benceno, tolueno o xileno (orto, meta o para). Cuando están presentes, cualquier compuesto de benceno, tolueno o xileno (orto, meta o para) está presente en menos del 5% en peso, 1% en peso o 0,01% en peso.

La materia prima hidrocarbonada C₅ acíclica opcionalmente no comprende compuestos aromáticos C₆₊. Cuando están presentes, los compuestos aromáticos C₆₊ están presentes en menos del 5% en peso, o del 1% en peso, o del 0,01% en peso.

Al convertir una materia prima C₅ acíclica a un producto que comprende compuestos C₅ cíclicos, una cantidad de los hidrocarburos C₅ (p.ej., hidrocarburos C₅ acíclicos) en la materia prima convertida en ciclopentadieno es mayor o igual a aproximadamente 5% en peso, 10% en peso, 20% en peso, 30% en peso, 40% en peso, 50% en peso, 60% en peso, 70% en peso, 80% en peso, o 90% en peso (p.ej., aproximadamente 5% (o 10% en peso, o 20% en peso) a aproximadamente 90% en peso (u 80% en peso, o 70% en peso, o 60% en peso)).

Opcionalmente, también se alimenta gas auxiliar que comprende vapor, gas inerte, hidrógeno y/o hidrocarburos ligeros (p.ej., hidrocarburos C₁-C₈, preferiblemente hidrocarburos C₁-C₄ como alquenos C₁-C₄ y/o alcanos C₁-C₄) a la al menos una zona de reacción (tratada en la presente memoria).

El gas auxiliar puede comprender más de o igual a aproximadamente 25% en peso, o 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso, o 90% en peso de hidrógeno (p.ej., en el rango de aproximadamente 25% en peso (o 50% en peso, o 60% en peso, o 70% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 90% en peso u 80% en peso) de hidrógeno). El gas auxiliar puede comprender más o igual a aproximadamente 25% en peso, o 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso, o 90% en peso de hidrocarburos ligeros (p.ej., en el rango de aproximadamente 25% en peso (o 50% en peso, o 60% en peso, o 70% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 90% en peso u 80% en peso) de hidrocarburos ligeros). El gas auxiliar puede comprender más o igual a aproximadamente 25% en peso, o 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso o 90% en peso de gas inerte (p.ej., en el rango de aproximadamente 25% en peso (o 50% en peso, o 60% en peso, o 70% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 90% en peso u 80% en peso) de gas inerte). El gas auxiliar puede comprender más o igual a aproximadamente 25% en peso, o 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso, o 90% en peso de vapor (p.ej., en el rango de aproximadamente 25% en peso (o 50% en peso, o 60% en peso, o 70% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 90% en peso u 80% en peso) de vapor). Por ejemplo, el gas auxiliar puede comprender hidrógeno, etano, metano y/o una mezcla de etano y etileno.

Preferiblemente, la materia prima y el gas auxiliar están sustancialmente libres de oxígeno (p.ej., menos de aproximadamente 1.0% en peso, o 0.1% en peso, o 0.01% en peso, o 0.001% en peso, o 0.0001% en peso, o

0.00001% en peso.

La materia prima y el gas auxiliar pueden proporcionarse a la al menos una zona de reacción en diferentes lugares a través de diferentes entradas. La materia prima y el gas auxiliar se pueden proporcionar a la al menos una zona de reacción simultáneamente o no, preferiblemente simultáneamente. Se contempla en el presente documento que el gas auxiliar y la materia prima se proporcionen a la al menos una zona de reacción en diferentes planos horizontales y/o verticales. Por ejemplo, el gas auxiliar se puede proporcionar a la al menos una zona de reacción en una posición más baja en la al menos una zona de reacción con respecto a donde se proporciona la materia prima. (p.ej., la materia prima se puede proporcionar a la al menos una zona de reacción en una posición superior (o más alta que) donde se proporciona el gas auxiliar). Por ejemplo, el gas auxiliar y la materia prima se pueden proporcionar a la al menos una zona de reacción en diferentes planos horizontales, preferiblemente donde el gas auxiliar se proporciona en un plano horizontal en una posición más baja en la al menos una zona de reacción con respecto al plano horizontal donde se proporciona la materia prima y, opcionalmente, el gas auxiliar y la materia prima se pueden proporcionar a lo largo del mismo o diferente plano vertical. Alternativamente, el gas auxiliar y la materia prima se pueden proporcionar a la al menos una zona de reacción en diferentes planos horizontales, preferiblemente donde el gas auxiliar se proporciona en un plano horizontal superior (o más alto que) un plano horizontal donde se proporciona la materia prima, y opcionalmente, el gas auxiliar y el material de alimentación pueden proporcionarse a lo largo del mismo o diferente plano vertical. Además, se contempla en el presente documento que la materia prima y el gas auxiliar se pueden proporcionar a la al menos una zona de reacción sustancialmente en los mismos lugares a través de la misma o diferente entrada.

Se puede proporcionar hidrógeno al reactor a través de la materia prima, el gas auxiliar o una combinación de ambos. Preferiblemente, el hidrógeno se incluye tanto en la materia prima como en el gas auxiliar. La presencia de hidrógeno en la mezcla de alimentación en o cerca de la ubicación de entrada, donde la alimentación entra en contacto por primera vez con el catalizador, puede evitar o reducir la formación de coque en las partículas del catalizador. Además, la presencia de hidrógeno en el gas auxiliar puede evitar o reducir la formación de coque en los hornos de precalentamiento del gas auxiliar.

B. Zona de reacción

La materia prima se alimenta a un sistema reactor de deshidrogenación y se pone en contacto con un material catalizador en al menos una zona de reacción en condiciones de reacción para convertir al menos una parte de los hidrocarburos (p.ej., hidrocarburos C₅ acíclicos) a un primer efluente que comprende alquenos (p.ej., propileno), hidrocarburos cíclicos (p.ej., ciclopentadieno), y/o compuestos aromáticos (p.ej., benceno). La al menos una zona de reacción puede ser una zona de reacción que es el reactor de lecho móvil. Por ejemplo, el reactor de lecho móvil puede ser un reactor de lecho móvil circulante o un reactor de lecho móvil cautivo. El reactor de lecho móvil se puede operar en un régimen burbujeante, turbulento, de fluidización rápida o de transporte, como se describe en Kunii, D., Levenspiel, O., Capítulo 3 de Fluidization engineering, (2^a edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991), y Walas, S. M., Capítulo 6 de Chemical process equipment, (Segunda edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010). Además, o alternativamente, la al menos una zona de reacción no es un reactor de flujo radial o un reactor de flujo cruzado.

Además, o alternativamente, la al menos una zona de reacción puede comprender al menos una primera zona de reacción, una segunda zona de reacción, una tercera zona de reacción, una cuarta zona de reacción, una quinta zona de reacción, una sexta zona de reacción, una séptima zona de reacción, y/o una octava zona de reacción, etc. Como se entiende en el presente documento, cada zona de reacción puede ser un reactor individual o un reactor puede comprender una o más de las zonas de reacción. El sistema reactor de deshidrogenación incluye de 1 (o 2, o 4) a 20 (o 15, o 10, u 8) zonas de reacción. Cuando la al menos una zona de reacción incluye una primera y una segunda zonas de reacción, las zonas de reacción pueden disponerse en cualquier configuración adecuada (p.ej., en serie). Cada zona de reacción independientemente puede ser un lecho móvil. Además, o alternativamente, el proceso descrito en el presente documento puede comprender además mover una mayor parte de una materia prima parcialmente convertida desde la primera zona de reacción a la segunda zona de reacción y/o mover una mayor parte de un material particulado (p.ej., material catalizador y/o material inerte) desde la segunda zona de reacción hasta la primera zona de reacción. Como se usa en el presente documento, "la mayor parte" se refiere a al menos a una porción mayoritaria de la materia prima parcialmente convertida y el material particulado (p.ej., porciones de al menos aproximadamente 50% en peso, o 60% en peso, o 70% en peso, u 80% en peso, o 90% en peso, o 95% en peso, o 99.0% en peso o 100% en peso).

La al menos una zona de reacción puede incluir al menos una estructura interna (p.ej., 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50, etc.) para influir en un vector de velocidad del material particulado y/o el flujo de gas. Además, la(s) estructura(s) interna(s) puede(n) asegurar el movimiento de material particulado mientras se minimiza el grado de retromezcla de gas. Particularmente, la al menos una zona de reacción puede incluir una pluralidad de estructuras internas. Los ejemplos no limitantes de estructuras internas adecuadas incluyen una pluralidad de deflectores, depósitos, bandejas, tubos, haces de tubos, bobinas de tubos, varillas y/o distribuidores.

La al menos una zona de reacción se opera en condiciones de reacción suficientes para convertir al menos una parte de la materia prima de hidrocarburos en un primer efluente que comprende alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos. La materia prima (p.ej., hidrocarburos) y/o auxiliares pueden alimentarse al sistema de reacción a una velocidad espacial por hora en peso (WHSV, masa de hidrocarburos/masa de catalizador/hora) en el rango de aproximadamente 0.1 h⁻¹ (o 1.0 h⁻¹, o 2.0 h⁻¹, o 5 h⁻¹) a aproximadamente 1000 h⁻¹ (o 900 h⁻¹, u 800 h⁻¹, o 700

h^{-1} , o $600 h^{-1}$, o $500 h^{-1}$, o $400 h^{-1}$, o $300 h^{-1}$, o $200 h^{-1}$, o $100 h^{-1}$, o $90 h^{-1}$, u $80 h^{-1}$, o $70 h^{-1}$, o $60 h^{-1}$, o $50 h^{-1}$, o $40 h^{-1}$, o $30 h^{-1}$, o $20 h^{-1}$).

5 La producción de alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos a partir de hidrocarburos se logra mediante reacciones endotérmicas, que presentan varios desafíos, como mantener las altas temperaturas requeridas para las reacciones, que incluye la transferencia de una gran cantidad de calor a un catalizador. Ventajosamente, el intercambiador de calor puede proporcionar el calor de reacción endotérmico para el proceso de conversión dentro de la al menos una zona de reacción. En cualquier realización, el intercambiador de calor puede proporcionar más o igual que aproximadamente el 50%, o 55%, o 60%, o 65%, o 70%, o 75%, u 80%, u 85% o 90%, o 95%, o igual a aproximadamente 100% (p.ej., en un rango de aproximadamente 50% (o 55%, o 60%, o 65%, o 70%, o 75%) a aproximadamente 100% (o 95%, o 90%, u 85%, u 80%, o 75% o 70%)) de la entalpía delta a la al menos una zona de reacción. Como se usa en el presente documento, el término "entalpía delta de la al menos una zona de reacción" se refiere a la entalpía del efluente de la al menos una zona de reacción en condiciones en las que el efluente sale de la al menos una zona de reacción menos la entalpía del material de alimentación y el gas auxiliar en las condiciones en las que se introducen en la al menos una zona de reacción.

15 Cuando se incluye un gas auxiliar, el gas auxiliar puede precalentarse opcionalmente. En particular, el gas auxiliar proporcionado a la al menos una reacción puede proporcionar menos del aproximadamente 50%, o 45%, o 40%, o 35%, o 30%, o 25%, o 20%, o 15% o 10%, o 5%, o igual a 0% (p.ej., en un rango de aproximadamente 0% (o 5%, o 10%, o 15%, o 20%, o 25%, o 30%) a menos de aproximadamente 50% (o 45%, o 40%, o 35%, o 30%, o 25%)) de la entalpía delta a la al menos una zona de reacción. El gas auxiliar puede entrar en la al menos una zona de reacción a una temperatura superior o igual a aproximadamente $350^{\circ}C$, o $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, o $950^{\circ}C$, o $1000^{\circ}C$, o $1050^{\circ}C$, o $1100^{\circ}C$, o $1150^{\circ}C$, o $1200^{\circ}C$, o $1250^{\circ}C$, o $1300^{\circ}C$ (p.ej., en un rango de aproximadamente $350^{\circ}C$ (o $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, o $800^{\circ}C$) a aproximadamente $1300^{\circ}C$ (o $1250^{\circ}C$, o $1200^{\circ}C$, o $1150^{\circ}C$, o $1100^{\circ}C$, o $1050^{\circ}C$, o $1000^{\circ}C$, o $950^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$)).

25 La materia prima puede precalentarse opcionalmente. En particular, la materia prima proporcionada a la al menos una reacción puede proporcionar menos del 50%, o 45%, o 40%, o 35%, o 30%, o 25%, o 20%, o 15% o 10%, o 5%, o igual a 0% (p.ej., en un rango de aproximadamente 0% (o 5%, o 10%, o 15%, o 20%, o 25%, o 30%) a menos de aproximadamente 50% (o 45%, o 40%, o 35%, o 30%, o 25%)) de la entalpía delta a la al menos una zona de reacción. La materia prima puede entrar en la al menos una zona de reacción a una temperatura mayor o igual a aproximadamente $300^{\circ}C$, o $350^{\circ}C$, o $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, o $950^{\circ}C$ o $1000^{\circ}C$ (p.ej., en un rango de aproximadamente $300^{\circ}C$ (o $350^{\circ}C$, o $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$) a aproximadamente $1000^{\circ}C$ (o $950^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$)). Por ejemplo, cuando la materia prima comprende C_3-C_6 , la materia prima puede entrar en la al menos una zona de reacción a una temperatura superior o igual a aproximadamente $300^{\circ}C$, o $350^{\circ}C$, o $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$ (p.ej., en un rango de aproximadamente $300^{\circ}C$ (o $350^{\circ}C$, o $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$) a aproximadamente $750^{\circ}C$ (o $700^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$)). En otro ejemplo, cuando la materia prima comprende metano y/o etano, la materia prima puede entrar en la al menos una zona de reacción a una temperatura mayor o igual a aproximadamente $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, o $950^{\circ}C$, o $1000^{\circ}C$ (p.ej., en un rango de aproximadamente $500^{\circ}C$ (o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$) a aproximadamente $1000^{\circ}C$ (o $950^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$)).

Además, puede ser preferible que se mantenga un perfil de temperatura isotérmico o sustancialmente isotérmico en la al menos una zona de reacción. Un perfil de temperatura sustancialmente isotérmico tiene las ventajas de maximizar la utilización eficaz del catalizador y minimizar la producción de subproductos indeseables C_4 . Como se usa en el presente documento, "perfil de temperatura isotérmico" significa que la temperatura en cada punto dentro de la zona de reacción entre la entrada del reactor y la salida del reactor, medida a lo largo de la línea central del tubo del reactor, se mantiene esencialmente constante, p.ej., a la misma temperatura o dentro del mismo rango estrecho de temperatura en el que la diferencia entre una temperatura superior y una temperatura inferior no es superior a aproximadamente $40^{\circ}C$; más preferiblemente no más de aproximadamente $20^{\circ}C$. Preferiblemente, el perfil de temperatura isotérmico es uno donde la temperatura a lo largo de la longitud de la(s) zona(s) de reacción dentro del reactor no varía más de aproximadamente $40^{\circ}C$ en comparación con la temperatura promedio dentro del reactor, alternativamente no más de aproximadamente $20^{\circ}C$, alternativamente no más de aproximadamente $10^{\circ}C$, alternativamente no más de aproximadamente $5^{\circ}C$. Alternativamente, el perfil de temperatura isotérmico es uno donde la temperatura a lo largo de la longitud de la(s) zona(s) de reacción dentro del reactor está dentro de aproximadamente el 20% de la temperatura promedio dentro del reactor, alternativamente dentro de aproximadamente el 10%, alternativamente dentro de aproximadamente el 5%, alternativamente dentro de aproximadamente el 1% de la temperatura promedio dentro del reactor.

La temperatura de un primer efluente que sale de la al menos una zona de reacción en una salida de efluente puede ser superior o igual a aproximadamente $400^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, u $850^{\circ}C$, o $900^{\circ}C$, (p.ej., en un rango de aproximadamente $400^{\circ}C$ (o $425^{\circ}C$, o $450^{\circ}C$, o $475^{\circ}C$, o $500^{\circ}C$, o $525^{\circ}C$, o $550^{\circ}C$, o $575^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$) a aproximadamente $900^{\circ}C$ (u $875^{\circ}C$, o $850^{\circ}C$, u $800^{\circ}C$, o $750^{\circ}C$, o $700^{\circ}C$, o $675^{\circ}C$, o $650^{\circ}C$, o $625^{\circ}C$, o $600^{\circ}C$, o $575^{\circ}C$)). Por ejemplo, cuando la materia prima comprende

5 C₃-C₆, la temperatura de un primer efluente que sale de la al menos una zona de reacción en una salida de efluente puede ser superior o igual a aproximadamente 400°C, o 450°C, o 500°C, o 550°C o 600°C, o 650°C, o 700°C (p.ej., en un rango de aproximadamente 400°C (o 425°C, o 450°C, o 475°C, o 500°C, o 525°C, o 550°C) a aproximadamente 700°C (o 675°C, o 650°C, o 625°C, o 600°C, o 575°C)). En otro ejemplo, cuando la materia prima comprende metano y/o etano, la temperatura de un primer efluente que sale de la al menos una zona de reacción en una salida de efluente puede ser mayor o igual a aproximadamente 600°C, o 650°C, o 700°C, o 750°C, u 800°C, u 850°C, o 900°C, (p.ej., en un rango de aproximadamente 600°C (o 625°C, o 650°C, o 700°C) a aproximadamente 900°C (u 875°C, u 850°C, u 800°C, o 750°C, o 725°C)).

10 La temperatura en la al menos una zona de reacción en una salida de efluente puede ser superior o igual a aproximadamente 300°C, o 350°C, o 400°C, o 450°C, o 500°C, o 550°C, o 600°C, o 650°C, o 700°C, o 750°C, u 800°C, u 850°C, o 900°C, (p.ej., en un rango de aproximadamente 300°C (o 350°C, o 400°C, o 425°C, o 450°C, o 475°C, o 500°C, o 525°C, o 550°C, o 575°C, o 600°C, o 650°C, o 700°C) a aproximadamente 900°C (u 875°C, u 850°C, u 800°C, o 750°C, o 700°C, o 675°C, o 650°C, o 625°C, o 600°C, o 575°C)). Por ejemplo, cuando la materia prima comprende C₃-C₆, la temperatura en la al menos una zona de reacción en una salida de efluente puede ser superior o igual a aproximadamente 300°C, o 350°C, o 400°C, o 450°C, o 500°C, o 550°C, o 600°C, o 650°C, o 700°C (p.ej., en un rango de aproximadamente 300°C (o 350°C, o 400°C, o 425°C, o 450°C, o 475°C, o 500°C, o 525°C, o 550°C) a aproximadamente 700°C (o 675°C, o 650°C, o 625°C, o 600°C, o 575°C)). En otro ejemplo, cuando la materia prima comprende metano y/o etano, la temperatura en la al menos una zona de reacción en la salida del efluente puede ser mayor o igual a aproximadamente 500°C, o 550°C, o 600°C, o 650°C, o 700°C, o 750°C, u 800°C, u 850°C, o 900°C, (p.ej., en un rango de aproximadamente 500°C (o 550°C, o 600°C, o 625°C, o 650°C, o 700°C) a aproximadamente 900°C (u 875°C, u 850°C, u 800°C, o 750°C, o 725°C)).

25 Las condiciones de reacción en la salida del efluente de la al menos una zona de reacción pueden incluir una presión mayor o igual a aproximadamente 6.895 kPa (1.0 psia), o 13.79 kPa (2.0 psia), o 20.68 kPa (3.0 psia), o 27.58 kPa (4.0 psia), o 34.48 kPa (5 psia), o 68.95 kPa (10 psia), o 103.42 kPa (15 psia)), o 137.9 kPa (20 psia), o 172.37 kPa (25 psia), o 206.85 kPa (30 psia), o 241.32 kPa (35 psia), o 275.8 kPa (40 psia), o 310.28 kPa (45 psia), o 344.75 kPa (50 psia), o 379.22 kPa (55 psia), o 413.7 kPa (60 psia), o 448.18 kPa (65 psia), o 482.65 kPa (70 psia), o 517.12 kPa (75 psia), o 551.6 kPa (80 psia), o 586.07 kPa (85 psia), o 620.55 kPa (90 psia), o 655.02 kPa (95 psia), o 689.5 kPa (100 psia), o 861.88 kPa (125 psia), o 1034.95 kPa (150 psia), o 1206.62 kPa (175 psia), o aproximadamente 1379 kPa (200 psia) (p.ej., en un rango de aproximadamente 1.0 psia (o 13.79 kPa (2.0 psia), o 20.68 kPa (3.0 psia), o 27.58 kPa (4.0 psia), o 34.75 kPa (5 psia)) a aproximadamente 1379 kPa (200 psia) (o 1034 25 kPa (150 psia), o 689.5 kPa (100 psia), o 344.75 kPa (50 psia), o 137.9 kPa (25 psia))). Por ejemplo, las condiciones de reacción en la salida del efluente de la al menos una zona de reacción pueden comprender una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C y una presión de alrededor de 20.68 kPa (3.0 psia) a aproximadamente 689.5 kPa (100 psia).

35 Una presión delta (o caída de presión) a través de la al menos una zona de reacción (presión en la entrada de la materia prima menos la presión en la salida del efluente) puede ser mayor o igual a aproximadamente 6.895 kPa (1.0 psia) (o 13.79 kPa (2.0 psia), o 20.68 kPa (3.0 psia), o 27.58 kPa (4.0 psia), o 34.47 kPa (5 psia), o 68.95 kPa (10 psia), o 103.42 kPa (15 psia) (p.ej., en un rango de aproximadamente 6.895 kPa (1.0 psia) (o 10.34 kPa (1.5 psia), o 13.79 kPa (2.0 psia) a aproximadamente 103.42 kPa (15 psia) (o 68.95 kPa (10 psia), o 55.16 kPa (8.0 psia), o 34.47 kPa (5 psia), o 20.68 kPa (3.0 psia))).

40 Como se usa en el presente documento, el término "fase fluida de hidrocarburo" abarca hidrocarburos en la materia prima, hidrocarburos en un gas auxiliar, productos intermedios de reacción e hidrocarburos de producto. En la presente divulgación, la fase fluida de hidrocarburo y el catalizador experimentan mínimamente temperaturas por encima de la temperatura de salida del producto. Por ejemplo, un tiempo de exposición acumulativo de la fase fluida de hidrocarburo a temperaturas aproximadamente de 50°C mayores que la temperatura de salida del producto es menor que aproximadamente el 10% del tiempo de exposición total. (p.ej., menos del aproximadamente 5% del tiempo total de exposición), y en el que el tiempo de exposición acumulativo del material catalizador a temperaturas de aproximadamente 50°C superiores a la temperatura de salida del producto es inferior al 10% del tiempo total del material catalizador en el reactor (p.ej., menos de aproximadamente 5% del tiempo total del material catalizador en el reactor). En otro ejemplo, un tiempo de exposición acumulativo de la fase fluida de hidrocarburo a temperaturas aproximadamente de 25°C mayores que la temperatura de salida del producto es menor que aproximadamente el 20% del tiempo de exposición total. (p.ej., menos de aproximadamente 10% del tiempo total de exposición), y en el que el tiempo de exposición acumulativo del material catalizador a temperaturas de aproximadamente 25°C superiores a la temperatura de salida del producto es inferior a aproximadamente 20% del tiempo total del material del catalizador en el reactor. (p.ej., menos del 10% del tiempo total del material catalizador en el reactor).

55 C. Material catalizador, material inerte y material particulado de transporte

La al menos una zona de reacción comprende material particulado que incluye un material catalizador. El material catalizador, también denominado como "composición catalizadora" o "catalizador", está presente en el sistema de reacción para promover la conversión de al menos una parte de los hidrocarburos a alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos.

60 Los ejemplos no limitantes de materiales catalizadores comprenden metales y/o compuestos metálicos que

comprenden uno o más de V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb y cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos no limitantes de compuestos metálicos incluyen óxidos metálicos, sulfuros metálicos, sulfatos metálicos, fosfuros metálicos, fosfatos metálicos, carburos metálicos, nitruros metálicos, silicatos metálicos, siliciuros metálicos, aluminatos metálicos y cualquier combinación de los mismos. El material catalizador puede comprender además opcionalmente un soporte (p.ej., un soporte refractario de alta área superficial) para el metal y/o compuesto metálico. Los ejemplos no limitantes de soportes incluyen sílice, alúmina, titania, zirconia, cromia, zeolita, fosfato de aluminio de metalosilicato y cualquier combinación de los mismos. En el presente documento se incluyen ejemplos específicos.

Los catalizadores de deshidrogenación pueden incluir al menos un metal seleccionado de los Grupos 5-14 de la Tabla Periódica, incluyendo dichos metales en forma de óxido y/o sulfuro. El catalizador del mismo puede comprender además al menos un material adicional utilizado como aglutinante, matriz y/o soporte. Típicamente, dichos materiales adicionales incluyen uno o más óxidos o sulfuros inorgánicos, especialmente aquellos que son estables bajo condiciones de proceso especificadas para la deshidrogenación, combustión y re-oxidación. Por ejemplo, el material adicional puede incluir uno o más óxidos inorgánicos de elementos en los Grupos 13 y 14 de la Tabla Periódica, sílice y/o alúmina. El catalizador puede incluir uno o más catalizadores de metales mixtos, lo que significa que el catalizador puede comprender más de un elemento metálico que tenga una funcionalidad de deshidrogenación de alcano no oxidante.

La funcionalidad de deshidrogenación del catalizador puede proporcionarse por uno o más de (i) metales del Grupo 5 que incluyen V, Nb y Ta, prefiriéndose V, (ii) metales del Grupo 6 que incluyen Cr, Mo, W, prefiriéndose Cr y Mo, y prefiriéndose particularmente Cr, (iii) metales del Grupo 7 que incluyen Mn y Re, prefiriéndose Mn, (iv) metales del Grupo 8 incluyendo Fe, Ru y Os, prefiriéndose Fe, (v) metales del Grupo 9 que incluyen Co, Rh e Ir, prefiriéndose Co, (vi) metales del Grupo 10 que incluyen Ni, Pd y Pt, prefiriéndose Ni y Pt, y prefiriéndose particularmente Pt, (vii) metales del Grupo 11 que incluyen Cu, Ag y Au, prefiriéndose Cu, (viii) metales del Grupo 12, que incluyen Zn y Cd, prefiriéndose Zn, (ix) metales del Grupo 13, que incluyen Al, Ga, In y Tl, prefiriéndose Ga e In, y (x) metales del Grupo 14 que incluyen Ge, Sn y Pb, prefiriéndose Sn.

Los ejemplos específicos de catalizadores que tienen actividad catalítica de deshidrogenación de alcanos no oxidativa en las condiciones de deshidrogenación especificadas incluyen los enumerados en Two-step catalytic oxidative dehydrogenation of propane: An alternative route to propane, 97-9(4) Organic Process research & development, 403 (2005)). El metal catalítico normalmente se activa antes de su uso, p.ej., reduciendo el metal catalítico de un estado de oxidación superior a uno inferior. Se pueden utilizar métodos convencionales para hacerlo, pero la invención no se limita a ellos.

Los ejemplos de catalizadores de deshidrogenación basados en platino incluyen platino soportado sobre alúmina y Pt/Sn soportado sobre alúmina. Los catalizadores de deshidrogenación basados en platino pueden comprender además un promotor alcalino. Pueden incluirse en el catalizador metales adicionales como Mg, Zn y/o Ca. Se pueden usar catalizadores de deshidrogenación que contienen platino convencionales, pero la invención no se limita a ellos.

Los catalizadores que tienen actividad de deshidrogenación derivada del platino, p.ej., de átomos de platino, iones de platino y/o platino en compuestos que contienen platino (colectivamente, materiales basados en platino), son adecuados para usar en el proceso.

Los catalizadores de deshidrogenación basados en cromo también son adecuados para su uso en el proceso. Los ejemplos de materiales activos que contienen cromo preferidos incluyen cromia soportada sobre alúmina, como los descritos en J. Gascon, et al., Propane dehydrogenation over a Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalyst: Transient kinetic modeling of propane and coke formation, 248 Applied Catalysis A: General 105-116 (2003)). Los materiales activos que contienen cromo pueden comprender además un promotor alcalino.

Las composiciones catalíticas útiles en el presente documento también incluyen metalosilicatos cristalinos microporosos, como aluminosilicatos cristalinos, ferrosilicatos cristalinos u otros silicatos cristalinos que contienen metales (como aquellos en los que el metal o el compuesto que contiene metal está disperso dentro de la estructura de silicato cristalino y puede o no ser una parte de la estructura cristalina). Los tipos de estructura de metalosilicato cristalino microporoso útiles como composiciones catalíticas en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, MWW, MFI, LTL, MOR, BEA, TON, MTW, MTT, FER, MRE, MFS, MEL, DDR, EUO y FAU.

Los metalosilicatos microporosos particularmente adecuados para su uso en el presente documento incluyen aquellos del tipo de estructura MWW, MFI, LTL, MOR, BEA, TON, MTW, MTT, FER, MRE, MFS, MEL, DDR, EUO y FAU (como zeolita beta, mordenita, faujasita, zeolita L, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, ZSM-58 y materiales de la familia MCM-22) donde uno o más metales de los grupos 8, 11 y 13 de la Tabla Periódica de los Elementos (preferiblemente uno o más de Fe, Cu, Ag, Au, B, Al, Ga y/o In) se incorporan a la estructura cristalina durante la síntesis o se impregnan después de la cristalización. Se reconoce que un metalosilicato puede tener uno de más metales presentes y, por ejemplo, un material puede denominarse ferrosilicato, pero lo más probable es que aún contenga pequeñas cantidades de aluminio.

Los metalosilicatos cristalinos microporosos tienen preferiblemente un índice de restricción de menos de 12, alternativamente de 1 a 12, alternativamente de 3 a 12. Los aluminosilicatos útiles en el presente documento tienen

un índice de restricción de menos de 12, como 1 a 12, alternativamente de 3 a 12, e incluyen, pero no se limitan a, zeolita beta, mordenita, faujasita, zeolita L, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, ZSM-58, materiales de la familia MCM-22 y mezclas de dos o más de los mismos. Por ejemplo, el aluminosilicato cristalino tiene un índice de restricción de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 y es ZSM-5.

5 Como se usa en el presente documento, el "índice de restricción" es una medida del grado en el que un tamiz molecular microporoso (p.ej., zeolitas, aluminosilicatos) proporciona acceso controlado de moléculas de diferentes tamaños a su estructura interna. Por ejemplo, los tamices moleculares que proporcionan un acceso y una salida altamente restringidos de su estructura interna tienen un alto valor para el índice de restricción, y los tamices moleculares de este tipo suelen tener poros de tamaño pequeño, p.ej. menos de 5 Angstroms. Por otro lado, los tamices moleculares que brindan un acceso relativamente libre a la estructura interna de los tamices moleculares tienen un valor bajo para el índice de restricción y, por lo general, poros de gran tamaño.

10 Se realiza una determinación del índice de restricción pasando continuamente una mezcla de peso igual de n-hexano y 3-metilpentano sobre una pequeña muestra catalítica de tamices moleculares, aproximadamente 1 gramo o menos, de catalizador a presión atmosférica. Una muestra del catalizador, en forma de gránulos o extruido, se tritura hasta un tamaño de partícula de aproximadamente el de la arena gruesa y se monta en un tubo de vidrio. Antes de la prueba, el catalizador se trata con una corriente de aire a 538°C (1000°F) durante al menos 15 minutos. Luego, el catalizador se lava con helio y la temperatura se ajusta entre 288°C (550°F) y 510°C (950°F) para dar una conversión total entre 10% y 60%. La mezcla de hidrocarburos se hace pasar a una velocidad espaciada por hora de líquido (es decir, un volumen de hidrocarburo líquido por volumen de catalizador por hora) sobre el catalizador con una dilución de helio para dar una relación molar de helio a hidrocarburo total de 4:1. Después de 20 minutos en funcionamiento, se toma una muestra del efluente y se analiza, lo más convenientemente por cromatografía de gases, para determinar la fracción que permanece sin cambios para cada uno de los dos hidrocarburos. Luego, el índice de restricción se calcula usando la siguiente ecuación: Índice de restricción = Log_{10} (fracción de n-hexano que queda) / Log_{10} (fracción de 3-metilpentano que queda). Para más detalles, consulte "The Constraint Index Revisited" en 35-36 Microporous and mesoporous materials 31-46 (2000). Los valores del índice de restricción (CI) para algunos catalizadores típicos son: Erinotita (38); ZSM-5 (8.3); ZSM-11 (8.7); ZSM-12 (2); ZSM-38 (2); ZSM-38 (4.5); mordenita sintética (0.5); REY (0.4); aluminosilicato amorfo (0.6).

15 ZSM-5 se describe en el documento US 3,702,886. ZSM-11 se describe en el documento US 3,709,979. ZSM-22 se describe en el documento US 5,336,478. ZSM-23 se describe en el documento US 4,076,842. ZSM-35 se describe en el documento US 4,016,245. ZSM-48 se describe en el documento US 4,375,573. ZSM-50 se describe en el documento US 4,640,829. ZSM-57 se describe en el documento US 4,873,067. ZSM-58 se describe en el documento US 4,698,217.

20 El material de la familia MCM-22 se selecciona del grupo que consiste en MCM-22, PSH-3, SSZ-25, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ERB-1, EMM-10, EMM-10-P, EMM-12, EMM-13, UZM-8, UZM-8HS, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-30 y mezclas de dos o más de los mismos.

25 Los materiales de la familia MCM-22 incluyen MCM-22 (descrito en el documento US 4,954,325), PSH-3 (descrito en el documento US 4,439,409), SSZ-25 (descrito en el documento US 4,826,667), ERB-1 (descrito en el documento EP 0 293 032), ITQ-1 (descrito en el documento US 6,077,498) e ITQ-2 (descrito en el documento WO 97/17290), MCM-36 (descrito en el documento US 5,250,277), MCM-49 (descrito en el documento US 5,236,575), MCM-56 (descrito en el documento US 5,362,697), y mezclas de dos o más de los mismos. Las zeolitas relacionadas que se incluirán en la familia MCM-22 son UZM-8 (descrito en el documento US 6,756,030) y UZM-8HS (descrito en el documento US 7,713,513), los cuales también son adecuados para su uso como tamiz molecular de la familia MCM-22.

30 Por ejemplo, el metalosilicato cristalino tiene una relación molar Si/M (donde M es un metal del grupo 8, 11 o 13) superior a aproximadamente 3, o superior a aproximadamente 25, o superior a aproximadamente 50, o superior a aproximadamente 100, o superior a 400, o en el rango de 100 a aproximadamente 2,000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 1,500, o de aproximadamente 50 a 2,000, o de aproximadamente 50 a 1,200.

35 Por ejemplo, el aluminosilicato cristalino tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ superior a aproximadamente 3, superior a aproximadamente 25, o superior a aproximadamente 50, o superior a aproximadamente 100, o superior a aproximadamente 400, o superior a aproximadamente 1,000, o en el rango de aproximadamente 100 a aproximadamente 400, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 2,000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1,500, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 1,200, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1,000.

40 Típicamente, el metalosilicato cristalino microporoso (como un aluminosilicato) se combina con un metal o un compuesto metálico del Grupo 10 y, opcionalmente, uno, dos, tres o más metales adicionales seleccionados de los Grupos 8, 9, 11 y 13 de la Tabla Periódica de los Elementos y los metales de tierras raras, como Ga, In, Zn, Cu, Re, Mo, W, La, Fe, Ag, Rh, Pr, La y/u óxidos, sulfuros, nitruros y/o carburos de estos metales. Alternativamente, o adicionalmente, el metal del Grupo 10 está presente en combinación con un metal alcalino del Grupo I y/o un metal alcalinotérreo del Grupo 2.

- 5 Por ejemplo, el metal del Grupo 10 incluye, o se selecciona del grupo que consiste en, Ni, Pd y Pt, preferiblemente Pt. El contenido de metal del Grupo 10 de dicha composición catalítica es de al menos 0.005% en peso, basado en el peso de la composición catalítica. Por ejemplo, el contenido del Grupo 10 está en el rango de aproximadamente 0.005% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 0.005% en peso hasta aproximadamente 1.5% en peso, basado en el peso de la composición catalítica.
- El metal alcalino del Grupo 1 generalmente está presente como un óxido y el metal se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y mezclas de dos o más de los mismos. El metal alcalinotérreo del Grupo 2 generalmente está presente como un óxido y el metal se selecciona del grupo que consiste en berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y mezclas de dos o más de los mismos.
- 10 Por ejemplo, el metal del Grupo 11 incluye, o se selecciona del grupo que consiste en, plata, oro, cobre, preferiblemente plata o cobre. El contenido de metal del Grupo 11 de dicha composición catalítica es de al menos 0.005% en peso, basado en el peso de la composición catalítica. Por ejemplo, el contenido del Grupo 11 está en el rango de aproximadamente 0.005% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 0.005% en peso hasta aproximadamente 1.5% en peso, basado en el peso de la composición catalítica. Por ejemplo, la relación molar de dicho metal del Grupo 11 al metal del Grupo 10 es al menos aproximadamente 0.1, o desde al menos aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 10, preferiblemente al menos aproximadamente 0.5, más preferiblemente al menos aproximadamente 1. Por ejemplo, el metal del Grupo 11 está presente como un óxido.
- 15 Un metal del Grupo 9 preferido es el Rh, que puede formar una aleación con el metal del Grupo 10. Preferiblemente, la relación molar de Rh a metal del Grupo 10 está en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5.
- 20 Típicamente, el metal de tierras raras se selecciona del grupo que consiste en itrio, lantano, cerio, praseodimio y mezclas, y cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la relación molar de metal de tierras raras a metal del Grupo 10 está en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 10. El metal de tierras raras se puede añadir a la composición catalítica durante o después de la síntesis del tamiz molecular cristalino microporoso como cualquier compuesto metálico de tierras raras adecuado.
- 25 Por ejemplo, en aluminosilicatos, la relación molar de dicho metal alcalino del Grupo 1 a Al es al menos aproximadamente 0.5, o de al menos aproximadamente 0.5 hasta aproximadamente 3, preferiblemente al menos aproximadamente 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 2.
- Por ejemplo, en aluminosilicatos, la relación molar de dicho metal alcalinotérreo del Grupo 2 a Al es al menos aproximadamente 0.5, o de al menos aproximadamente 0.5 hasta aproximadamente 3, preferiblemente al menos aproximadamente 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 2.
- 30 Por ejemplo, el uso de cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una conversión de al menos aproximadamente 70%, o al menos aproximadamente 75%, o al menos aproximadamente 80%, o en el rango de aproximadamente 60% a aproximadamente 80%, de dicha materia prima C₅ acíclica bajo condiciones de conversión de C₅ acíclico. Esto incluye una materia prima que contiene n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el rango de aproximadamente 550°C a aproximadamente 600°C, una presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 psia, y una velocidad espacial por hora en peso de n-pentano de 10 a 20 h⁻¹.
- 35 Por ejemplo, el uso de cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una selectividad de carbono a compuestos C₅ cíclicos de al menos aproximadamente 30%, o al menos aproximadamente 40%, o al menos aproximadamente 50%, o en el rango de aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, bajo condiciones de conversión de C₅ acíclico. Esto incluye una materia prima de n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el rango de aproximadamente 550°C a aproximadamente 600°C, una presión parcial de n-pentano entre 20.68 y 68.95 kPa (3 y 10 psia), y una velocidad espacial por hora en peso de n-pentano de 10 y 20 h⁻¹.
- 40 Por ejemplo, el uso de cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una selectividad de carbono a ciclopentadieno de al menos aproximadamente 30%, o al menos aproximadamente 40%, o al menos aproximadamente 50%, o en el rango de aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, bajo condiciones de conversión de C₅ acíclico. Esto incluye una materia prima de n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el rango de aproximadamente 550°C a aproximadamente 600°C, una presión parcial de n-pentano entre 20.68 y 68.95 kPa (3 y 10 psia), y una velocidad espacial por hora en peso de n-pentano entre 10 y 20 h⁻¹.
- 45 Las composiciones catalíticas de esta invención pueden combinarse con una matriz o material aglutinante para hacerlas resistentes al desgaste y más resistentes a la severidad de las condiciones a las que estarán expuestas durante su uso en aplicaciones de conversión de hidrocarburos. Las composiciones combinadas pueden contener del 1 al 99% en peso de los materiales de la invención en base al peso combinado de la matriz (aglutinante) y el material de la invención. Las proporciones relativas de material microcristalino y matriz pueden variar ampliamente, oscilando el contenido de cristal de aproximadamente 1 a aproximadamente 90% en peso y, más habitualmente, particularmente cuando el material compuesto se prepara en forma de perlas, extruidos, píldoras, partículas formadas por gotas de aceite, partículas secadas por pulverización, etc., en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 80% en peso del material compuesto. Los materiales aglutinantes preferidos comprenden uno o más de sílice, titania, zirconia, silicatos metálicos del Grupo 1 o Grupo 13 de la Tabla Periódica, carburos, nitruros, fosfato de aluminio, molibdato de
- 50
- 55

aluminio, aluminato, alúmina pasivada superficialmente y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los materiales aglutinantes adecuados tienen una menor afinidad por las partículas de metal del Grupo 10, p.ej., Pt, en comparación con el metalosilicato cristalino, p.ej., aluminosilicato.

5 Las composiciones catalíticas útiles comprenden un aluminosilicato o ferrosilicato cristalino, que se combina opcionalmente con uno, dos o más metales o compuestos metálicos adicionales.

10 Las combinaciones preferidas incluyen: un aluminosilicato cristalino (como ZSM-5 o Zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (como Pt), un metal alcalino del Grupo 1 (como sodio o potasio) y/o un metal alcalinotérreo del Grupo 2; un aluminosilicato cristalino (como ZSM-5 o zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (como Pt) y un metal alcalino del Grupo 1 (como sodio o potasio); un aluminosilicato cristalino (como un ferrosilicato o un ZSM-5 tratado con hierro) combinado con un metal del Grupo 10 (como Pt) y un metal alcalino del Grupo 1 (como sodio o potasio); un aluminosilicato cristalino (Zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (como Pt) y un metal alcalino del Grupo 1 (como potasio); y un aluminosilicato cristalino (como ZSM-5) combinado con un metal del Grupo 10 (como Pt), un metal alcalino del Grupo 1 (como sodio) y un metal del Grupo 11 (como plata o cobre).

15 Otra composición catalítica útil es un metal del Grupo 10 (como Ni, Pd y Pt, preferiblemente Pt) soportado sobre sílice (p.ej., dióxido de silicio) modificado por un silicato de metal alcalino del Grupo 1 (como silicatos de Li, Na, K, Rb y/o Cs) y/o un silicato de metal alcalinotérreo del Grupo 2 (como silicatos de Mg, Ca, Sr y/o Ba), preferiblemente silicato de potasio, silicato de sodio, silicato de calcio y/o silicato de magnesio, preferiblemente silicato de potasio y/o silicato de sodio. El contenido de metal del Grupo 10 de la composición catalítica es al menos 0.005% en peso, basado en el peso de la composición catalítica, preferiblemente, en el rango de aproximadamente 0.005% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 0.005% en peso a aproximadamente 1.5% en peso, basado en el peso de la composición catalítica. La sílice (SiO₂) puede ser cualquier sílice utilizada normalmente como soporte de catalizador, como las comercializadas como DAVISIL™ 646 (Sigma Aldrich), DAVISON™ 952, DAVISON™ 948 o DAVISON™ 955 (División Química Davison de W.R. Grace and Company).

20 La composición catalítica formulada se puede convertir en una partícula, como, por ejemplo, una partícula secada por pulverización, una partícula de gota de aceite, una partícula triturada o una partícula esférica. La composición catalítica formulada puede convertirse en una suspensión. Dichos materiales de suspensión normalmente contienen el metalosilicato cristalino microporoso, como zeolita, y un relleno como un silicato. Para reactores de lecho móvil, las formas de partículas esféricas son particularmente útiles. Los ejemplos no limitantes de catalizadores formulados se describen en Solicitud de EE.UU. núm. 62/500,814, presentada el 3 de mayo de 2017.

30 Por ejemplo, el material catalizador comprende platino sobre ZSM-5, platino sobre zeolita L y/o platino sobre sílice.

Además del material catalizador, opcionalmente también puede estar presente material inerte en la al menos una zona de reacción. Como se menciona en el presente documento, se entiende que el material inerte incluye materiales que promueven una cantidad insignificante (p.ej., menos de aproximadamente 3% (o 2%, o 1%, etc.)) de conversión de la materia prima, productos intermedios o productos finales en las condiciones de reacción descritas en el presente documento.

35 El material catalizador y el material inerte pueden combinarse como porciones de las mismas partículas y/o pueden ser partículas separadas. El material catalizador y el material inerte pueden ser partículas separadas. Además, el material catalizador y/o material inerte puede ser esencialmente esférico (es decir., menos de aproximadamente 20% (o 30%, o 40%, o 50%) de aberración en el diámetro). Los ejemplos de materiales inertes adecuados incluyen, pero no se limitan a, carburos metálicos (p.ej., carburo de silicio, carburo de tungsteno, etc.), óxidos metálicos (p.ej., sílice, zirconia, titanía, alúmina, etc.), arcillas, fosfatos metálicos (p.ej., fosfatos de aluminio, fosfatos de níquel, fosfatos de circonio, etc.), y cualquier combinación de los mismos. En particular, el material inerte puede comprender carburo de silicio, sílice y cualquier combinación de los mismos.

40 Además del material catalizador y el material inerte opcional, el material particulado de transporte también puede estar presente opcionalmente en la al menos una zona de reacción. Como se menciona en el presente documento, el material particulado de transporte incluye materiales que tienen funcionalidad de combustión selectiva de hidrógeno, almacenamiento de hidrógeno y/o almacenamiento de oxidante. El material particulado de transporte se puede utilizar para impulsar la termodinámica de la reacción de deshidrogenación añadiendo oxígeno y/o eliminando hidrógeno en al menos una zona de reacción. El material particulado de transporte puede comprender un óxido metálico, por ejemplo, un óxido de metal de transición, que tiene una afinidad de sorción reversible por el oxidante a temperatura elevada. En este contexto, el término "temperatura elevada" significa una temperatura en el rango de 400°C a 1000°C, y el término "alta capacidad de sorción" significa una capacidad de almacenamiento de oxígeno de al menos 40 milimoles de oxígeno por mol del material particulado de transporte que entra en contacto con el oxígeno a una temperatura de 800°C. Dichos materiales incluyen aquellos que eliminan y liberan el oxidante por sorción y aquellos que experimentan un cambio químico y/o físico en el curso del almacenamiento reversible del oxidante. El material particulado de transporte puede ser uno que almacene oxidante en forma molecular, p.ej., como oxígeno molecular, pero no es necesario. En cualquier realización, el material particulado de transporte tiene capacidad para almacenar y liberar oxidante en forma atómica o iónica, p.ej., como átomos de oxígeno y/o iones de oxígeno. En cualquier realización, el material particulado de transporte puede permitir la separación y purificación a granel de oxígeno basado

en el transporte iónico, en el que el material particulado de transporte se mantiene a alta temperatura para almacenar oxígeno temporalmente. El oxígeno que entra en contacto con la superficie del material particulado de transporte puede descomponerse en la superficie del material e incorporarse a la red cristalina del material. El almacenamiento del oxígeno se puede facilitar particularmente en el rango de temperatura de 400°C a 1000°C.

5 En cualquier realización, cuando el oxidante entra en contacto con el material particulado de transporte, el oxidante (típicamente oxígeno molecular, pero sin limitarse a él) se adsorbe y se disocia, actuando la transferencia de carga para provocar el flujo de penetración del oxidante en el material particulado de transporte. Puede emplearse una fuerza conductora de potencial químico para efectuar el transporte iónico de oxidante en el material particulado de transporte.

10 En cualquier realización, el material catalizador, el material inerte y/o el material particulado de transporte pueden tener individualmente un diámetro promedio mayor o igual a aproximadamente 10 µm, o 25 µm, o 50 µm, o 100 µm, o 200 µm, o 300 µm, o 400 µm, o 500 µm, o 600 µm, o 700 µm, o 800 µm, o 900 µm, o 1000 µm (p.ej., aproximadamente 10 µm (o 25 µm, o 50 µm, o 100 µm, o 200 µm, o 250 µm) a aproximadamente 1000 µm (o aproximadamente 900 µm, o aproximadamente 750 µm, o aproximadamente 600 µm, o aproximadamente 500 µm, o aproximadamente 400 µm, o aproximadamente 300 µm, o aproximadamente 250 µm).

15 Por ejemplo, en un reactor de lecho móvil, el material catalítico, el material inerte y/o el material particulado de transporte pueden tener individualmente un diámetro promedio de aproximadamente 20 µm (o 40 µm o 50 µm) a aproximadamente 300 µm (o 100 µm, o 90 µm, u 80 µm).

20 El material particulado en la al menos una zona de reacción puede ser bimodal, es decir, el material catalizador, el material inerte y/o el material particulado de transporte tienen un diámetro de partícula promedio diferente y/o una densidad diferente, de modo que al menos una reacción puede operar en dos regímenes de fluidización con respecto al grupo individual de catalizador y partículas inertes. En cualquier realización, el material catalizador puede tener un diámetro de partícula promedio y/o densidad mayor que un diámetro de partícula promedio y/o densidad del material inerte. Alternativamente, el material inerte puede tener un diámetro de partícula promedio y/o densidad mayor que un diámetro de partículas promedio y/o densidad del material catalizador.

25 Además, o alternativamente, la diferencia en el diámetro de partículas promedio y/o densidad entre el material catalizador y el material inerte puede entenderse en términos de comparar un índice de fluidización de las partículas del material catalizador y un índice de fluidización de las partículas del material inerte. Un índice de fluidización de una partícula se puede calcular según la ecuación (1) a continuación:

$$\text{Índice de fluidización} = \rho_p * d_p^2 \quad (1)$$

30 donde ρ_p es la densidad de partículas y d_p es el diámetro de partícula.

En cualquier realización, el material particulado (p.ej., material catalizador y material inerte) en la al menos una zona de reacción puede tener la siguiente relación como se muestra en la ecuación (2):

$$\frac{(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula 1}}}{(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula 2}}} < n \quad (2)$$

35 en la que "partícula 1" y "partícula 2" pueden ser la partícula de material catalizador o la partícula de material inerte, siempre que la partícula 1 y la partícula 2 sean diferentes y el $(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula 1}}$ es $< (\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula 2}}$. Además, "n" puede ser menor que aproximadamente 1 (o 0.8 o 0.5). Por ejemplo, la partícula 1 puede ser la partícula del material catalizador.

Por ejemplo, el $(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula de catalizador}}$ puede ser $<$ el $(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula inerte}}$. En dichos ejemplos, puede ocurrir la siguiente relación:

$$40 \quad \frac{(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula de catalizador}}}{(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula inerte}}} < n$$

en la que "n" se define como en la ecuación (2).

En otro ejemplo, el $(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula inerte}}$ puede ser $<$ el $(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula de catalizador}}$. En dichos ejemplos, puede ocurrir la siguiente relación:

$$\frac{(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula inerte}}}{(\text{Índice de fluidización})_{\text{partícula de catalizador}}} < n$$

45 en la que "n" se define como en la ecuación (2) anterior.

D. Efluente

5 Un efluente (p.ej., primer efluente, segundo efluente) que sale de la al menos una zona de reacción puede comprender una variedad de composiciones hidrocarbonadas producidas en la al menos una zona de reacción. Las composiciones hidrocarbonadas suelen tener mezclas de compuestos hidrocarbonados, como alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y compuestos aromáticos, que tienen de 1 (o 2 o 3 o 4 o 5 o 6) a 30 (o 24, o 10, o 6) átomos de carbono. Por ejemplo, al convertir una materia prima C₅ acíclica a un producto que comprende compuestos C₅ cíclicos, el primer efluente comprende ciclopentadieno.

10 Los hidrocarburos producidos en la al menos una zona de reacción pueden estar presentes en una porción de hidrocarburo de un efluente (p.ej., primer efluente, segundo efluente) en una cantidad mayor o igual a aproximadamente el 20% en peso, o el 30% en peso, o el 40% en peso, o el 50% en peso, o el 60% en peso, o el 70% en peso, o el 80% en peso, o el 90% en peso (p.ej., en el rango de aproximadamente 20% en peso (o 25% en peso, o 30% en peso, o 35% en peso, o 40% en peso, o 45% en peso, o 50% en peso, o 55% en peso, o 60% en peso) a aproximadamente 90% en peso (o el 85% en peso o el 80% en peso o el 75% en peso, o el 70% en peso o el 65% en peso o el 60% en peso)).

15 Un efluente puede comprender un producto hidrocarbonado deseado y uno o más productos hidrocarbonados distintos, que pueden ser alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y compuestos aromáticos. Por ejemplo, al convertir una materia prima C₅ acíclica a un producto que comprende compuestos C₅ cíclicos, un efluente puede comprender ciclopentano y ciclopenteno además de ciclopentadieno. El efluente puede incluir los otros productos hidrocarbonados a aproximadamente 1.0% en peso, o 5% en peso, o 10% en peso, o 20% en peso, o 30% en peso, o 40% en peso, o 50% en peso, o 60% en peso, o 65% en peso, (p.ej., en el rango de aproximadamente 1.0% en peso (o 5% en peso, o 10% en peso, o 15% en peso, o 20% en peso, o 25% en peso, o 30% en peso, o 35% en peso) a aproximadamente 65% en peso (o 60% en peso, o 55% en peso, o 50% en peso, o 45% en peso, o 40% en peso, o 35% en peso, o 30% en peso, o 25% en peso)).

25 Para obtener información sobre las posibles disposiciones de los efluentes, por favor consulte las solicitudes: US 2017/0121243 y 2017/0121248 y US 9,896,395 y US 9,896,396.

E. Extracción/separación del efluente

30 En cualquier realización, el material catalizador y/o el material inerte pueden ser arrastrados con los hidrocarburos. (p.ej., ciclopentadieno) en el efluente (p.ej., primer efluente, segundo efluente) a medida que el efluente viaja a través y/o sale de la al menos una zona de reacción. Por lo tanto, el proceso puede comprender además separar el material catalizador y/o el material inerte, que puede ser arrastrado con los hidrocarburos. (p.ej., ciclopentadieno) en el efluente (p.ej., primer efluente, segundo efluente). Esta separación puede comprender la eliminación del material catalizador y/o material inerte de los hidrocarburos (p.ej., ciclopentadieno) por cualquier medio adecuado, como, pero no se limita a, ciclones, filtros, precipitadores electrostáticos, equipo de contacto con líquidos pesados y/u otro equipo de separación de gas sólido, que puede estar dentro y/o fuera de la al menos una zona de reacción. El efluente sustancialmente libre de material particulado puede luego viajar a un sistema de recuperación de productos. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre" en relación con el material particulado en el efluente de un subsistema de separación se refiere al efluente del subsistema de separación que tiene un 10% o menos de material particulado en comparación con la concentración del material particulado en el efluente procedente de la al menos una zona de reacción. Además, el material catalizador y/o el material inerte separado se puede volver a alimentar a la al menos una zona de reacción en cualquier lugar deseable. Se puede introducir una corriente de material catalizador separado en la al menos una zona de reacción en una posición por encima de donde se proporcionan la materia prima y el gas auxiliar a la al menos una reacción.

45 Además, o alternativamente, el gas auxiliar también puede separarse del efluente (p.ej., primer efluente, segundo efluente) a través de cualquier medio adecuado o cualquier combinación de los mismos, como destilación, adsorción (cambio de presión o cambio de temperatura), separación por membrana, absorción de líquido/disolvente, condensación, etc. y el gas auxiliar separado puede reciclarse de nuevo a la al menos una zona de reacción. El gas auxiliar separado puede calentarse como se describe anteriormente antes de reintroducirse en la al menos una zona de reacción.

50 Además, o alternativamente, el material catalizador y/o el material inerte separado con un nivel reducido de hidrocarburos puede viajar después a una zona de renovación y/o zona de regeneración, y los hidrocarburos extraídos del material particulado pueden dirigirse al sistema de recuperación del producto o al sistema reactor.

F. Renovación

55 A medida que se produce la reacción en la al menos una zona de reacción, se puede formar material de coque sobre el material particulado, particularmente sobre el material catalizador, lo que puede reducir la actividad del material catalizador. Adicionalmente, o alternativamente, el material particulado puede enfriarse a medida que se produce la reacción. El material catalizador que sale de la al menos una zona de reacción se denomina como "material catalizador gastado". Por lo tanto, el efluente y el material catalizador separado pueden comprender material catalizador gastado. Este material catalizador gastado puede no ser necesariamente una mezcla homogénea de partículas, ya que las partículas individuales pueden haber tenido una distribución de envejecimiento total en el sistema, tiempo desde la

última regeneración y/o renovación, y/o relación de tiempos pasados en las zonas de reacción respecto a en las zonas de regeneración y/o renovación.

Por lo tanto, al menos una parte del material particulado (p.ej., material catalizador gastado) puede transferirse desde la al menos una zona de reacción a una zona de renovación para producir material catalizador renovado. La transferencia del material particulado (p.ej., material catalizador gastado) desde la al menos una zona de reacción a una zona de recalentamiento puede ocurrir después de que el material catalizador haya sido extraído y/o separado de los hidrocarburos después de salir de la al menos una zona de reacción. Adicionalmente, o alternativamente, el material catalizador (p.ej., material catalizador gastado) puede transferirse directamente desde la al menos una zona de reacción a una zona de recalentamiento. La zona de recalentamiento puede incluir uno o más dispositivos de calentamiento, tales como, pero no se limitan a, contacto directo, un serpentín de calentamiento y/o un tubo activado.

En cualquier realización, en la zona de renovación, el material particulado (p.ej., material catalizador gastado) puede ponerse en contacto con una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y está sustancialmente libre de compuestos que contienen oxígeno reactivo para eliminar al menos una parte del material de coque depositado gradualmente sobre el material catalizador, formando así un material catalizador renovado y un hidrocarburo volátil, tal como, pero no se limita a, metano. Como se usa en el presente documento, el término material de coque "depositado gradualmente" se refiere a una cantidad de material de coque que se deposita sobre el material catalizador durante cada pase del material catalizador a través de la al menos una zona de reacción en oposición a una cantidad acumulativa de material de coque depositado sobre el material catalizador durante múltiples pases a través de la al menos una zona de reacción. "Sustancialmente libre" utilizado en este contexto significa que el gas de renovación comprende menos de aproximadamente 1.0% en peso (o 0.1% en peso, o 0.01% en peso, o 0.001% en peso, o 0.0001% en peso, o 0.00001% en peso) de compuestos que contienen oxígeno, basado en el peso de la corriente gaseosa. La corriente gaseosa puede comprender más del 50% en peso (o 60% en peso, o 70% en peso o 90% en peso) de H₂. La corriente gaseosa puede comprender además una sustancia inerte (p.ej., N₂), y/o metano. El contacto del material catalizador gastado con la corriente gaseosa puede ocurrir a una temperatura de aproximadamente 500°C (o 575°C) a aproximadamente 900°C (o 750°C) y/o a una presión entre aproximadamente 34.48 kPa (5 psia) (o 172.37 kPa (25 psia)) a aproximadamente 1723.75 kPa (250 psia) (o 1379 kPa (200 psia)). El contacto del material catalítico gastado con la corriente gaseosa puede ocurrir a una temperatura inferior a la temperatura de la al menos una zona de reacción. (p.ej., aproximadamente 50°C o más baja que la de la al menos una zona de reacción).

En la zona de renovación, el material particulado (p.ej., material catalizador gastado) puede renovarse a través de un procedimiento de oxidación suave que comprende poner en contacto el material particulado con una corriente gaseosa que contiene oxígeno en condiciones eficaces para eliminar al menos una parte del material de coque depositado gradualmente sobre el material catalizador formando así un material de catalizador renovado. Estas condiciones pueden incluir un rango de temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C y una presión total de aproximadamente 0.1 bar a aproximadamente 100 bar. Además, la corriente gaseosa que contiene oxígeno se suministra normalmente a la zona de renovación con una WHSV total en el rango de aproximadamente 1 a 10,000. Después de la oxidación suave, el gas de purga generalmente se vuelve a introducir para purgar los oxidantes de la composición catalítica usando un gas de purga, por ejemplo, N₂. Esta etapa de purga puede omitirse si CO₂ es el oxidante ya que no producirá una mezcla inflamable. Opcionalmente, la renovación mediante oxidación suave comprende además una o más etapas de tratamiento con hidrógeno.

En cualquier realización, el material catalizador renovado puede devolverse después a la al menos una zona de reacción.

En cualquier realización, la renovación es generalmente eficaz al eliminar más de aproximadamente el 10% en peso del material de coque depositado gradualmente (p.ej., aproximadamente 10% en peso (o 60% en peso, o 90% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 95% en peso)).

Ventajosamente, el rejuvenecimiento puede tener una duración de tiempo que oscila de aproximadamente 10 segundos (o 1 minuto, o 10 minutos, o 30 minutos, o 60 minutos, o 90 minutos, o 3 horas, o 6 horas, o 12 horas, o 24 horas) a aproximadamente 20 días (o 5 días, o 2 días, o 24 horas, o 12 horas, o 6 horas, o 3 horas o 90 minutos), después de comenzar el proceso de conversión especificado.

El efluente de renovación que sale de la zona de renovación y que comprende hidrógeno sin reaccionar, partículas de coque y, opcionalmente, hidrocarburo ligero, puede procesarse adicionalmente. Por ejemplo, cuando la renovación se logra mediante el contacto con una corriente gaseosa rica en hidrógeno, el efluente de renovación puede enviarse a un dispositivo de compresión y luego enviarse a un aparato de separación en el que se produce un gas enriquecido con hidrocarburos ligeros y un gas empobrecido en hidrocarburos ligeros. El gas de hidrocarburos ligeros puede llevarse, p.ej., para su uso como gas combustible. La corriente empobrecida en hidrocarburos ligeros puede combinarse con hidrógeno de reposición y constituir al menos una parte de la corriente gaseosa proporcionada a la zona de renovación. El aparato de separación puede ser un sistema de membrana, un sistema de adsorción (p.ej., oscilación de presión u oscilación de temperatura), u otro sistema conocido para la separación de hidrógeno de hidrocarburos ligeros. Se puede proporcionar un dispositivo de separación de partículas, p.ej., un tambor de separación ciclónica, en el que el particulado de coque se separa del efluente de renovación.

La descripción adicional de la renovación está en la solicitud de EE.UU. núm. 62/500,805, presentada el 3 de mayo

de 2017.

G. Regeneración

El proceso puede comprender además una etapa de regeneración para recapturar la actividad catalítica perdida debido a la acumulación de material de coque y/o la aglomeración de metal sobre el material catalizador durante la reacción.

5 Esta etapa de regeneración puede llevarse a cabo cuando no ha habido una eliminación suficiente del material de coque del material particulado (p.ej., material catalizador gastado) en la zona de renovación.

En la etapa de regeneración, al menos una parte del material catalizador gastado de la al menos una zona de reacción, del material catalizador separado después de la extracción del efluente y/o de la zona de renovación puede transferirse a una zona de regeneración y regenerarse mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede utilizar una regeneración oxidativa para eliminar al menos una parte del material de coque del material catalizador gastado. En cualquier realización, un gas de regeneración que comprende un material oxidante como oxígeno, por ejemplo, aire, puede ponerse en contacto con el material catalizador gastado. El gas de regeneración puede eliminar oxidativamente más o igual al 10% en peso (p.ej., aproximadamente 10% en peso (o 60% en peso, o 90% en peso) a aproximadamente 100% en peso (o 95% en peso)) de la cantidad total de material de coque depositado sobre la composición catalítica al comienzo de la regeneración. Típicamente, se realiza una etapa de oxícloración después de la eliminación del coque que comprende poner en contacto la composición catalítica con una corriente gaseosa que comprende una fuente de cloro y una fuente de oxígeno en condiciones eficaces para dispersar al menos una parte de las partículas de metal (p.ej., metal del grupo 10) en la superficie del catalizador y para producir un clorhidrato de metal (p.ej., un clorhidrato de metal del grupo 10). Además, normalmente se realiza una etapa de extracción de cloro después de la oxícloración que comprende poner en contacto la composición catalítica con una corriente gaseosa que comprende una fuente de oxígeno y, opcionalmente, una fuente de cloro, en condiciones eficaces para aumentar la relación O/Cl del clorhidrato metálico. En general, también se puede realizar una etapa de reducción y, opcionalmente, una etapa de sulfuración en la etapa de regeneración. Típicamente, la regeneración es eficaz en la eliminación aproximadamente entre el 10% en peso (p.ej., aproximadamente del 25% en peso, o del 60% en peso, o del 90% en peso) a aproximadamente el 100% en peso (o del 95% en peso) del material de coque se elimina. Opcionalmente, antes o después de poner en contacto el material catalítico gastado con el gas de regeneración, el material catalizador también puede ponerse en contacto con un gas de purga (p.ej., N₂). La regeneración, incluida la purga antes y después de la oxidación del coque, requiere menos de 10 días (o 3 días) para completarse.

El catalizador se puede retirar y devolver continuamente de y a la zona de reacción y/o la zona de renovación o se puede retirar y devolver periódicamente a la zona de reacción y/o a la zona de regeneración. Para un método periódico, por lo general, los tiempos de regeneración entre el momento en que se realizan las extracciones para la quema de coque, la oxícloración, la extracción con cloro, la purga, la reducción y la sulfuración opcional son entre aproximadamente 24 horas (o 1.5 días o 2 días) y aproximadamente 10 días (o 5 días). Como alternativa para el modo continuo, la tasa de eliminación/adición de material particulado puede variar entre aproximadamente el 0.0% en peso (o el 0.01% en peso, o el 0.25% en peso) y aproximadamente el 100% en peso (o el 30% en peso) por día del inventario de material particulado, donde hay una adición/eliminación equilibrada de material particulado. La regeneración del material catalizador puede ocurrir como un proceso continuo o puede hacerse por lotes, en ambos casos pueden requerirse recipientes intermedios para la acumulación de inventario y/o la descarga de inventario.

La eliminación y adición del material particulado (p.ej., material catalizador gastado, material catalizador nuevo, material inerte nuevo, material catalizador renovado, material catalizador regenerado) pueden ocurrir en la misma ubicación o en una diferente en el sistema del reactor. El material particulado (p.ej., material catalizador nuevo, material inerte nuevo, material catalizador renovado, material catalizador regenerado) se puede agregar después o antes de la zona de renovación, mientras que la eliminación del material particulado (p.ej., material catalizador gastado) se puede hacer antes o después de que el material particulado (p.ej., material catalizador gastado) pasa a través de la zona de renovación. Al menos una parte del material catalizador regenerado puede reciclarse a la al menos una zona de reacción o al menos a una zona de renovación. Por ejemplo, el material catalizador regenerado y/o el material particulado nuevo se proporcionan a la zona de renovación para minimizar cualquier pérdida de entrada de calor y eliminar cualquier especie restante que se pueda transportar por el material catalizador regenerado desde la zona de regeneración. Además, o alternativamente, pueden usarse separadores dentro o fuera de la zona de regeneración para separar el material inerte del material catalizador antes de la regeneración, de modo que solo se regenere el material catalizador. Esta separación puede llevarse a cabo sobre la base de las diferencias de propiedad de tamaño, magnéticas y/o de densidad entre el material inerte y el material catalizador regenerado usando cualquier medio adecuado.

Para los procesos descritos anteriormente, se pueden usar tuberías verticales, bien conocidas por los expertos en la técnica con el tamaño de partícula y las condiciones operativas descritas anteriormente, para proporcionar los medios de transporte del material particulado entre la al menos una zona de reacción, zona de renovación, y/o zona de regeneración. Las válvulas deslizantes y el gas elevador, conocidos por los expertos en la técnica, también pueden usarse para ayudar a hacer circular el material particulado y/o construir el perfil de presión necesario dentro de la zona de regeneración. El gas de elevación puede ser el mismo que el gas de fluidización utilizado en la zona de renovación, p.ej., una corriente de hidrógeno que puede contribuir a minimizar el uso de hidrógeno en el sistema de reacción, mientras reduce la formación de material de coque.

La descripción adicional de la renovación está en la Solicitud de Patente EE.UU. núm. 62/500,795, presentado el 3 de mayo de 2017.

III. Sistemas de Reacción para la Conversión de Hidrocarburos

5 La figura 1A muestra un ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica 100 que incluye una regeneración de catalizador y/o subsistema de regeneración 110, un intercambiador de calor 118 y un reactor de lecho móvil 111 que tiene al menos una zona de reacción 112 y un subsistema de separación 113 corriente abajo de la al menos una zona de reacción 112.

10 El reactor de lecho móvil 111 está adaptado para (i) recibir una corriente de materia prima 114 (y opcionalmente una corriente de gas auxiliar, no ilustrada) a la al menos una zona de reacción 112 en el reactor de lecho móvil 111 y (ii) recibir una corriente de catalizador renovada y/o regenerada 115 a la al menos una zona de reacción 112 y desde el subsistema de renovación y/o regeneración del catalizador 110. El reactor de lecho móvil 111 puede incluir opcionalmente una o más estructuras internas (p.ej., deflectores, depósitos, bandejas, tubos, haces de tubos, bobinas de tubos, varillas y/o distribuidores) para influir en un vector de velocidad del flujo de material particulado y/o fluido hidrocarbonado dentro del reactor de lecho móvil 111.

15 El subsistema de separación 113 puede ser útil en la realización del proceso descrito anteriormente en la Sección E. Extracción/separación del efluente. El subsistema de separación ilustrado 113 está adaptado para (i) recibir una corriente de efluente cargada de partículas 121 (p.ej., que comprende partículas de catalizador y, opcionalmente, partículas inertes y/o partículas de material de transporte) desde la al menos una zona de reacción 112, (ii) suministrar una corriente de efluente sustancialmente libre de partículas 117, y (iii) suministrar una corriente de partículas separada 122 a la al menos una zona de reacción 112 (o alternativamente al subsistema de renovación y/o regeneración del catalizador 110, no ilustrado). Los ejemplos de subsistemas de separación comprenden componentes/porciones que incluyen, pero no se limitan a, uno o más separadores, uno o más separadores de partículas ciclónicos, uno o más componentes o recipientes de desacoplamiento, una o más placas, una o más tapas, uno o más codos, uno o más filtros, uno o más precipitadores electrostáticos y/o uno o más componentes del equipo de separación de gas sólido distintos. Si bien el sistema ilustrado incluye el subsistema de separación 113 como en el reactor 111, los dos pueden separarse con una conexión de fluido adecuada para (i) suministrar la corriente de efluente cargada de partículas 121 desde la al menos una zona de reacción 112 al subsistema de separación 113 y (ii) suministrar al reactor 111 y/o al subsistema de renovación y/o regeneración del catalizador 110 la corriente de partículas separada 122 desde el subsistema de separación 113.

30 El subsistema de renovación y/o regeneración del catalizador 110 puede ser útil para realizar los procesos descritos anteriormente en la sección F. Renovación y G. Regeneración. El subsistema de regeneración del catalizador 110 ilustrado está adaptado para (i) recibir una corriente de catalizador gastado 116 al reactor de lecho móvil 111. Los ejemplos de subsistemas de renovación y/o regeneración del catalizador comprenden componentes/porciones que incluyen, pero no se limitan a, uno o más recipientes de acumulación de catalizador gastado, uno o más recipientes de renovación y/o regeneración de catalizador, una o más porciones de extracción y cualquier combinación de los mismos. Aunque la ilustración muestra la corriente de catalizador de renovación y/o regenerado 115 y la corriente de catalizador gastado 116 cerca del fondo de la al menos una zona de reacción 112 y en el mismo lado del reactor 111, cada uno puede conectarse individualmente de forma fluida a la al menos una zona de reacción 112 en cualquier ubicación.

40 El intercambiador de calor 118 se ilustra como en la al menos una zona de reacción 112. El intercambiador de calor 118 está adaptado para recibir una corriente de alimentación del intercambiador de calor 119 (que comprende un medio de calentamiento) y suministrar una corriente de efluente del intercambiador de calor 120. El intercambiador de calor 118 está además adaptado para que el medio de calentamiento que pasa a través del intercambiador de calor 118 no entre en contacto con el catalizador, la materia prima y el producto en la al menos una zona de reacción 112. El intercambiador de calor 118 y el medio de calentamiento en el mismo suministran calor a la al menos una zona de reacción. El intercambiador de calor 118 se puede configurar de varias maneras, que incluyen, pero no se limitan a, los ejemplos de las FIGS. 1B-1D. Aunque la ilustración muestra la corriente de alimentación del intercambiador de calor 119 y la corriente de efluente del intercambiador de calor 120 cerca de la parte superior de la al menos una zona de reacción 112 y en el lado opuesto del reactor 111, cada uno puede conectarse individualmente de forma fluida al intercambiador de calor 118 en cualquier ubicación.

50 Los ejemplos de medio de calentamiento pueden incluir, pero no se limitan a, vapor, producto de combustión (p.ej., gas de combustión), gas caliente, sal fundida, metal fundido, etc.

55 La figura 1B, con referencia continua a la FIG. 1A, muestra una configuración de ejemplo de un intercambiador de calor 118a en una configuración de alimentación superior, vertical. En esta ilustración, como se indica por las flechas A, la corriente de alimentación del intercambiador de calor 119 entra en un primer cabezal 123a, pasa a través de los tubos de bayoneta verticales 124a y entra en un segundo cabezal 125a que suministra la corriente de efluente 120 al intercambiador de calor. Los cabezales primero y segundo 123a y 125a en configuración vertical de alimentación superior están posicionados a una altura en el reactor 111 suficiente para permitir que los tubos de bayoneta verticales 124a se extiendan hacia abajo desde los cabezales primero y segundo 123a y 125a. Los cabezales primero y segundo 123a y 125a están configurados para permitir que el reactor de lecho móvil 111 funcione en un régimen de movimiento

particulado deseado.

Si bien la ilustración muestra los cabezales primero y segundo 123a y 125a en posición horizontal y los tubos de bayoneta verticales 124a en posición vertical, cada uno o partes de cada uno pueden estar en ángulo individualmente. (p.ej., en aproximadamente 30° o menos) fuera de la horizontal o fuera de la vertical, respectivamente. Además, los cabezales primero y segundo 123a y 125a y los tubos de bayoneta verticales 124a se ilustran generalmente rectos. Sin embargo, también se pueden utilizar estructuras curvas. Si bien la ilustración muestra que el medio de calentamiento primero fluye a través del tubo más interno y luego a través del espacio anular, también puede fluir en la configuración opuesta; es decir, primero a través del espacio anular y luego a través del tubo interior.

La figura 1C, con referencia continua a las FIGS. 1A y 1B, es una vista superior de una parte del intercambiador de calor 118a. Los primeros cabezales 123a se ilustran estando sostenidos en su lugar con abrazaderas 127, que pueden mitigar la vibración de los tubos de bayoneta verticales 124a. Se pueden incluir abrazaderas y sujeciones adicionales (no ilustrados) para asegurar el intercambiador de calor 118a y mitigar la vibración del mismo.

La figura 1D, con referencia continua a la FIG. 1A, muestra otra configuración de ejemplo de un intercambiador de calor 118b en una configuración de alimentación inferior vertical. En esta ilustración, como se indica por las flechas B, la corriente de alimentación del intercambiador de calor 119 entra en un primer cabezal 123b, pasa a través de los tubos de bayoneta verticales 124b y entra en un segundo cabezal 125b que suministra la corriente de efluente 120 al intercambiador de calor. Los cabezales primero y segundo 123b y 125b en configuración vertical de alimentación inferior están posicionados a una altura en el reactor 111 suficiente para permitir que los tubos de bayoneta verticales 124b se extiendan hacia arriba desde los cabezales primero y segundo 123b y 125b. Los cabezales primero y segundo 123b y 125b están configurados para permitir que el reactor de lecho móvil 111 funcione en un régimen de movimiento particulado deseado.

Si bien la ilustración muestra los cabezales primero y segundo 123b y 125b en posición horizontal y los tubos de bayoneta verticales 124b en posición vertical, cada uno o partes de cada uno pueden estar en ángulo individualmente. (p.ej., en aproximadamente 30° o menos) fuera de la horizontal o fuera de la vertical, respectivamente. Además, los cabezales primero y segundo 123b y 125b y los tubos de bayoneta verticales 124a se ilustran generalmente rectos. Sin embargo, también se pueden utilizar estructuras curvas.

Además, se pueden incluir abrazaderas y sujeciones (no ilustrados) para asegurar el intercambiador de calor 118b y mitigar la vibración del mismo.

La figura 1E, con referencia continua a la FIG. 1A, muestra otra configuración de ejemplo más de un intercambiador de calor 118c en una configuración horizontal. En esta ilustración, como se indica por las flechas C, la corriente de alimentación del intercambiador de calor 119 entra en un primer cabezal 123c, pasa a través de los tubos horizontales 124c y entra en un segundo cabezal 125c que suministra la corriente efluente 120 al intercambiador de calor. Los tubos horizontales 124c en configuración horizontal están configurados para tener suficiente espacio entre ellos para permitir que el reactor de lecho móvil 111 opere en el régimen de movimiento de partículas deseado.

Mientras que la ilustración muestra los cabezales primero y segundo 123c y 125c como verticales y los tubos horizontales 124c como horizontales, cada uno o porciones de cada uno pueden estar en ángulo individualmente. (p.ej., en aproximadamente 30° o menos) fuera de la vertical o fuera de la horizontal, respectivamente. Además, los cabezales primero y segundo 123c y 125c se ilustran generalmente como rectos, y los tubos horizontales 124c se ilustran como curvados y serpenteando entre los dos cabezales 123c y 125c. Sin embargo, también pueden usarse otras estructuras y configuraciones.

Además, se pueden incluir abrazaderas y sujeciones (no ilustrados) para asegurar el intercambiador de calor 118c y mitigar la vibración del mismo.

La figura 1F, con referencia continua a la FIG. 1A, muestra otra configuración de ejemplo más de un intercambiador de calor 118d en una configuración horizontal en etapas. En este ejemplo, el intercambiador de calor 118d incluye cuatro juegos de tubos 124d-g con primeros cabezales correspondientes 123d-g que tienen corrientes de alimentación del intercambiador de calor 119d-g y segundos cabezales 125d-g que tienen corrientes de efluentes del intercambiador de calor 120d-g. Opcionalmente, las corrientes efluentes del intercambiador de calor 120d-g pueden combinarse todas en el reactor o fuera del reactor para producir una sola corriente efluente del intercambiador de calor (no ilustrada). Cada una de las corrientes de alimentación del intercambiador de calor 119d-g puede estar a diferentes temperaturas para crear cuatro zonas de reacción 112d-g. Por ejemplo, la temperatura de las corrientes de alimentación del intercambiador de calor 119d-g puede aumentar para zonas de reacción más altas 112d-g (es decir, $T_{112d} > T_{112e} > T_{112f} > T_{112g}$). A temperaturas más bajas, la selectividad de la reacción de deshidrogenación es mayor. A mayor temperatura, el rendimiento de la reacción de deshidrogenación es mayor. Por lo tanto, en este ejemplo, la reacción de deshidrogenación puede llevarse inicialmente a una alta selectividad y luego a un alto rendimiento para hacer reaccionar los reactivos restantes.

Mientras que la ilustración en la FIG. 1F muestra los cabezales primero y segundo 123d-g y 125d-g como verticales y los tubos horizontales 124d-g como horizontales, cada uno o porciones de cada uno pueden estar en ángulo individualmente (p.ej., en aproximadamente 30° o menos) fuera de la vertical o fuera de la horizontal, respectivamente.

Además, los cabezales primero y segundo 123d-g generalmente se ilustran como rectos y están colocados de manera similar radialmente desde el centro del reactor, y los tubos horizontales 124d-g se ilustran como curvados y serpenteando entre sus respectivos cabezales 123d-g y 125d-g. Sin embargo, pueden usarse otras estructuras y configuraciones.

5 Además, se pueden incluir abrazaderas y sujeciones (no ilustrados) para asegurar el intercambiador de calor 118d y mitigar la vibración del mismo.

10 La figura 1G, con referencia continua a la FIG. 1A, muestra otra configuración de ejemplo más de un intercambiador de calor 118e en una configuración vertical por etapas. En este ejemplo, el intercambiador de calor 118e incluye tubos 124h con el correspondiente primer cabezal 123h que tiene la corriente de alimentación del intercambiador de calor 119 y el segundo cabezal 125h que tiene la corriente de efluente del intercambiador de calor 120. El flujo de fluido de calentamiento se ilustra con flechas D. Los tubos 124h se ilustran como tubos en U que se extienden a diferentes distancias en la al menos una zona de reacción. En la ilustración, los tubos 124h se extienden a dos distancias diferentes y crean dos zonas de reacción 112h y 112i. Debido a que una mayor parte del fluido de calentamiento está en contacto térmico con el gas en la zona de reacción superior 112h, la temperatura en la zona de reacción superior 112h estará más caliente que la de la zona de reacción inferior 112i.

15 La figura 2 muestra otro ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica 200 que incluye un subsistema de regeneración del catalizador 210, un intercambiador de calor 218 y un reactor de lecho móvil 211, donde los números similares a los de la FIG. 1A u otras figuras de la divulgación actual se refieren a componentes similares.

20 En este ejemplo, el intercambiador de calor 218 (ilustrado en tubos en U en una configuración vertical de alimentación inferior) está separado del reactor 211 o es externo a él. En esta configuración, el material catalizador se mezcla con una corriente de gas auxiliar 226 en el intercambiador de calor 218. La mayor parte del catalizador y una porción menor del gas auxiliar se transportan al reactor 211 por las flechas E para mezclarse con la corriente de materia prima 214 en la al menos una zona de reacción 212. El flujo de la corriente de gas auxiliar 226 es suficiente para tener un flujo mayoritario también a lo largo de las flechas F para garantizar que la materia prima y/o el producto entren mínimamente (o no) al intercambiador de calor 218.

25 La figura 2 también ilustra un ejemplo de un subsistema de separación 213. El subsistema de separación 213 incluye una zona de desacoplamiento 228 que recibe la corriente de efluente cargada de partículas 221 desde la al menos una zona de reacción 212). En la zona de desacoplamiento 228, al menos algunas de las partículas (p.ej., aquellos con mayor densidad o tamaño) pueden separarse de la corriente de efluentes cargados de partículas 221, recogerse en el fondo del subsistema de separación 213 y volver a entrar al intercambiador de calor 218 por las flechas G, que son contrarias al flujo de flechas F. Los particulados adicionales se eliminan de la corriente de efluente cargada de partículas 221 usando ciclones 229 para producir (1) una corriente de efluente sustancialmente libre de partículas 217 y (2) una o más corrientes de partículas separadas (ilustradas como dos corrientes de partículas separadas 222' y 222"). En realizaciones con más de un tipo de particulado (p.ej., material catalizador y material inerte y/o material particulado de transporte), los ciclones 229 pueden separar más los tipos de particulado en función del tamaño y/o la densidad. Como se ilustra, la primera corriente de partículas separadas 222' incluye principalmente material catalizador, que (1) cuando se regenera y/o renueva en el subsistema de regeneración de catalizador 210 se transporta de vuelta al reactor de lecho móvil 211 o (2) cuando no se regenera y/o renueva, se transporta de regreso al intercambiador de calor 218. Como se ilustra, la segunda corriente de partículas separadas 222" incluye principalmente otro tipo de particulado, que (1) cuando se restaura en un subsistema de restauración 230 se transporta al reactor de lecho móvil 211 o (2) cuando no se restaura se transporta de vuelta al intercambiador de calor 218. Por ejemplo, cuando la segunda corriente particulada separada 222" incluye material de partículas de transporte, el subsistema de restauración 230 puede añadir oxígeno y/o eliminar hidrógeno del material particulado de transporte. Los ejemplos anteriores de flujo particulado se pueden modificar para incluir todas las partículas, ya sea el flujo regenerado, renovado y/o restaurado al intercambiador de calor 218 o al reactor de lecho móvil 211.

45 La figura 3 muestra otro ejemplo de un sistema de reactor de deshidrogenación endotérmica 300 que incluye un subsistema de regeneración de catalizador 310, un intercambiador de calor 318 y un reactor de lecho móvil 311, donde los números similares a los de la FIG. 1A u otras figuras de la divulgación actual se refieren a componentes similares. En estos ejemplos, una corriente de materia prima 314 se calienta usando una corriente de efluente de intercambiador de calor 320. Opcionalmente, cuando se incluye una corriente de gas auxiliar, la corriente de efluente de intercambiador de calor 320 se puede usar adicional o alternativamente para calentar la corriente de gas auxiliar.

50 La figura 3, más específicamente, ilustra que la corriente de efluente del intercambiador de calor 320 pasa a través de un intercambiador de calor externo 335 que también pasa a través de la corriente de materia prima 314 (en diferentes partes en comunicación de calor, no de fluido). La corriente de materia prima 314 aumenta de temperatura. La corriente efluente del intercambiador de calor 320 reduce su temperatura y sale del intercambiador de calor externo 335 como una corriente efluente del intercambiador de calor externo 336.

Además, se ilustra un intercambiador de calor residual 337 corriente arriba a lo largo de la corriente de materia prima 314 del intercambiador de calor externo 335. El intercambiador de calor residual 337 aumenta la temperatura de la corriente de materia prima 314, que luego aumenta aún más mediante el intercambiador de calor externo 335. El intercambiador de calor residual 337 puede usar el calor residual de otro proceso en la instalación para calentar la

corriente de materia prima 314.

La figura 4 muestra otro ejemplo de un sistema reactor de deshidrogenación endotérmica 400 que incluye un subsistema de regeneración de catalizador 410, un intercambiador de calor 418 y un reactor de lecho móvil 411, donde los números similares a los de la FIG. 1A u otras figuras de la divulgación actual se refieren a componentes similares. Esta figura ilustra además un ejemplo de una ruta de flujo del medio de calentamiento a través de un horno 440 utilizado para calentar el medio de calentamiento antes de la introducción al intercambiador de calor 418.

El horno 440 hace reaccionar gas natural y/o gas combustible procesado 441 y aire 442 para calentar una corriente de condensado 443. La corriente de condensado se precalienta opcionalmente con calor residual en un segundo intercambiador de calor residual 444 similar al intercambiador de calor residual 437 para producir una corriente de condensado calentado 445. La corriente de condensado calentado 445 se pasa por el horno 440 y un separador 446 varias veces para producir la corriente de alimentación del intercambiador de calor 419.

La corriente de alimentación del intercambiador de calor 419 sigue un camino similar al de la FIG. 3 para convertirse en una corriente de efluentes del intercambiador de calor externo 436 que luego se expande con la turbina 447 para recuperar el trabajo del eje y se enfría con el intercambiador de calor de enfriamiento 448 y se transporta con la bomba 449 para producir la corriente de condensado 443.

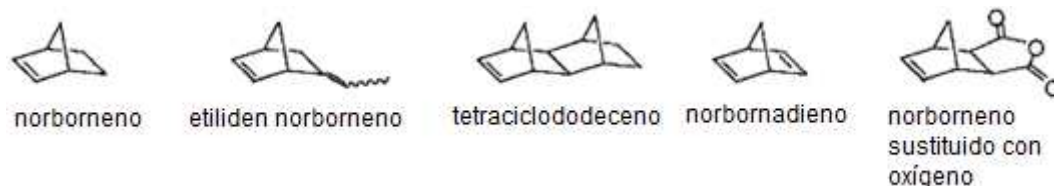
IV. Aplicabilidad Industrial

Un primer efluente del reactor hidrocarbonado obtenido durante el proceso de conversión C_5 acíclico que contiene hidrocarburos C_5 cíclicos, ramificados y lineales y, opcionalmente, que contiene cualquier combinación de hidrógeno, C_4 y subproductos más ligeros, o C_6 y subproductos más pesados es un producto valioso en sí mismo. Por ejemplo, CPD y/o DCPD pueden separarse del efluente del reactor para obtener corrientes de productos purificados que son útiles en la producción de una variedad de productos de alto valor.

Por ejemplo, una corriente de producto purificado que contiene más o igual que aproximadamente el 50% en peso (o el 60% en peso) de DCPD es útil para producir resinas hidrocarbonadas, resinas de poliéster insaturadas y materiales epoxi. Una corriente de producto purificado que contiene más o igual que aproximadamente el 80% en peso (o el 90% en peso) de CPD es útil para producir productos de reacción de Diels-Alder formados de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (I):



donde R es un heteroátomo o heteroátomo sustituido, radical hidrocarbilo C_1 - C_{50} , sustituido o no sustituido (a menudo un radical hidrocarbilo que contiene dobles enlaces), un radical aromático o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, los radicales o grupos sustituidos contienen uno o más elementos de los Grupos 13-17 (o de los Grupos 15 o 16, o nitrógeno, u oxígeno, o azufre). Además del producto de reacción de Diels-Alder de monoolefina representado en el Esquema (I), se puede usar una corriente de producto purificado que contenga más o igual que aproximadamente un 80% en peso (o un 90% en peso) de CPD para formar los productos de reacción de Diels-Alder de CPD con uno o más de los siguientes: otra molécula de CPD, dienos conjugados, acetilenos, alenos, olefinas disustituidas, olefinas trisustituidas, olefinas cíclicas y versiones sustituidas de los anteriores. Los productos de reacción de Diels-Alder preferidos incluyen norborneno, etiliden-norborneno, norbornenos sustituidos (incluidos los norbornenos que contienen oxígeno), norbornadienos y tetraciclododeceno, como se ilustra en las siguientes estructuras:



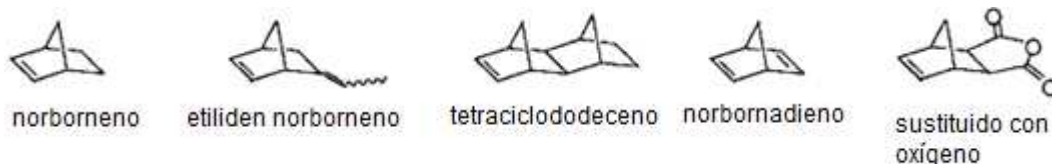
Los productos de reacción de Diels-Alder anteriores son útiles para producir polímeros y copolímeros de olefinas cíclicas copolimerizadas con olefinas como etileno. El copolímero de olefina cíclica resultante y los productos de polímero de olefina cíclica son útiles en una variedad de aplicaciones, p.ej., película de embalaje.

Una corriente de producto purificado que contiene el 99% en peso o más de DCPD es útil para producir polímeros de DCPD utilizando, por ejemplo, catalizadores de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP). Los

productos poliméricos DCPD son útiles para formar artículos, particularmente piezas moldeadas, p.ej., palas de turbinas eólicas y piezas de automóviles.

Los componentes adicionales también pueden separarse del efluente del reactor y usarse en la formación de productos de alto valor. Por ejemplo, el ciclopenteno separado es útil para producir policiclopenteno, también conocido como polipentenámero, como se representa en el Esquema (II).

5



Esquema II



El ciclopentano separado es útil como agente de soplado y como disolvente. Los productos C₅ lineales y ramificados son útiles para la conversión a olefinas y alcoholes superiores. Los productos C₅ cíclicos y no cíclicos, opcionalmente después de la hidrogenación, son útiles como mejoradores del octanaje y componentes de mezclas de combustibles para el transporte.

10

Ejemplos proféticos

Los siguientes ejemplos se derivan de técnicas de modelado y aunque el trabajo realmente se logró, los inventores no presentan estos ejemplos en tiempo pasado para cumplir con M.P.E.P. § 608.01(p) si así se requiere.

Haciendo referencia de nuevo a la FIG. 4, la tabla 1 proporciona un ejemplo de temperatura y presión para las diversas corrientes del sistema reactor de deshidrogenación endotérmica 400 donde el 440 tiene una capacidad de generación de vapor de aproximadamente 162 T/h y el reactor 410 es para la producción de CPD.

15

Tabla 1

Corriente	Temperatura (°C)	Presión (bar)
corriente de alimentación del intercambiador de calor 419	900-1050	10-20
corriente de efluente del intercambiador de calor 420	600-700	9-14
corriente de efluente del intercambiador de calor externo 436	400-500	8-13
corriente de condensado 443	25-75	11-16
corriente de condensado calentado 445	100-150	11-16
corriente de materia prima 414 entre el intercambiador de calor residual 437 y el intercambiador de calor externo 435	200-300	
corriente de materia prima 414 después del intercambiador de calor externo 435	450-550	
corriente de efluente sustancialmente de partículas de catalizador 417	525-625*	

* La corriente de efluente sustancialmente de partículas de catalizador 417 está a una temperatura mayor que la corriente de materia prima 414 después del intercambiador de calor externo 435.

El término "que comprende" se considera sinónimo del término "que incluye". Y siempre que un método, composición, elemento o grupo de elementos vaya precedido de la frase de transición "que comprende", se entiende que también contemplamos la misma composición o grupo de elementos con las frases de transición "que consiste esencialmente en", "que consiste en", "seleccionado del grupo que consiste en" o "es" que precede a la enumeración de la composición, elemento o elementos y viceversa.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la deshidrogenación endotérmica, comprendiendo el proceso:
 - 5 poner en contacto un material catalizador en un reactor de lecho móvil que tiene al menos una zona de reacción, comprendiendo el reactor de lecho móvil un intercambiador de calor que contiene un medio de calentamiento, en el que el material catalizador y el medio de calentamiento no se ponen en contacto entre sí, y en el que al menos el 50% de la entalpía delta de la al menos una zona de reacción se proporciona por el intercambiador de calor; y
 - 10 poner en contacto una materia prima que comprende hidrocarburos con el material catalizador en la al menos una zona de reacción del reactor de lecho móvil en condiciones de reacción para convertir al menos una parte de los hidrocarburos en un primer efluente que comprende un producto que comprende alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos y/o compuestos aromáticos.
2. El proceso según la reivindicación 1 que comprende además:
 - 15 separar al menos parte del material catalizador del primer efluente para producir (1) una corriente de catalizador separada y (2) una corriente de producto; y
 - 15 devolver el material catalizador separado al reactor de lecho móvil.
3. El proceso según la reivindicación 2, en el que la corriente de producto está sustancialmente libre de catalizador.
4. El proceso según la reivindicación 2, en el que la corriente de producto sale del reactor de lecho móvil a una temperatura de salida de 350°C a 800°C, en el que el tiempo de exposición acumulativo de una fase fluida hidrocarbonada a temperaturas 50°C superiores a la temperatura de salida es inferior al 10% del tiempo total de exposición, y en el que un tiempo de exposición acumulativo del material de catalizador a temperaturas 50°C superiores a la temperatura de salida es inferior al 10% del tiempo total del material catalítico en el reactor de lecho móvil.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el intercambiador de calor atraviesa al menos una parte de la al menos una zona de reacción.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el intercambiador de calor no atraviesa la al menos una zona de reacción.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el intercambiador de calor comprende un conducto de transferencia de calor.
8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el conducto de transferencia de calor comprende una pluralidad de tubos de bayoneta en una configuración de alimentación inferior vertical.
9. El proceso según la reivindicación 7, en el que el conducto de transferencia de calor comprende una pluralidad de tubos de bayoneta en una configuración de alimentación superior vertical.
10. El proceso según la reivindicación 7, en el que el conducto de transferencia de calor comprende una pluralidad de tubos en una configuración horizontal en etapas.
11. El proceso según la reivindicación 7, en el que el conducto de transferencia de calor está reforzado.
12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un deflector está presente en la al menos una zona de reacción.
13. El proceso según la reivindicación 12, en el que la al menos una zona de reacción incluye dos zonas de reacción a diferentes temperaturas y en lados opuestos del deflector.
14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además poner en contacto el intercambiador de calor con una corriente de gas auxiliar combinada con la materia prima, en el que la corriente de gas auxiliar comprende vapor, gas inerte, hidrógeno y/o hidrocarburos ligeros, en el que la corriente de gas auxiliar y el medio de calentamiento no entran en contacto.
15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además transportar el material catalizador entre una primera zona del reactor de lecho móvil y una segunda zona del reactor de lecho móvil, en el que en la primera zona el material catalizador entra en contacto con la materia prima, y en el que en la segunda zona el material catalizador entra en contacto con el intercambiador de calor y una corriente de gas auxiliar, en el que la corriente de gas auxiliar comprende vapor, gas inerte, hidrógeno y/o hidrocarburos ligeros, en el que la corriente de gas auxiliar y el medio de calentamiento no están en contacto.

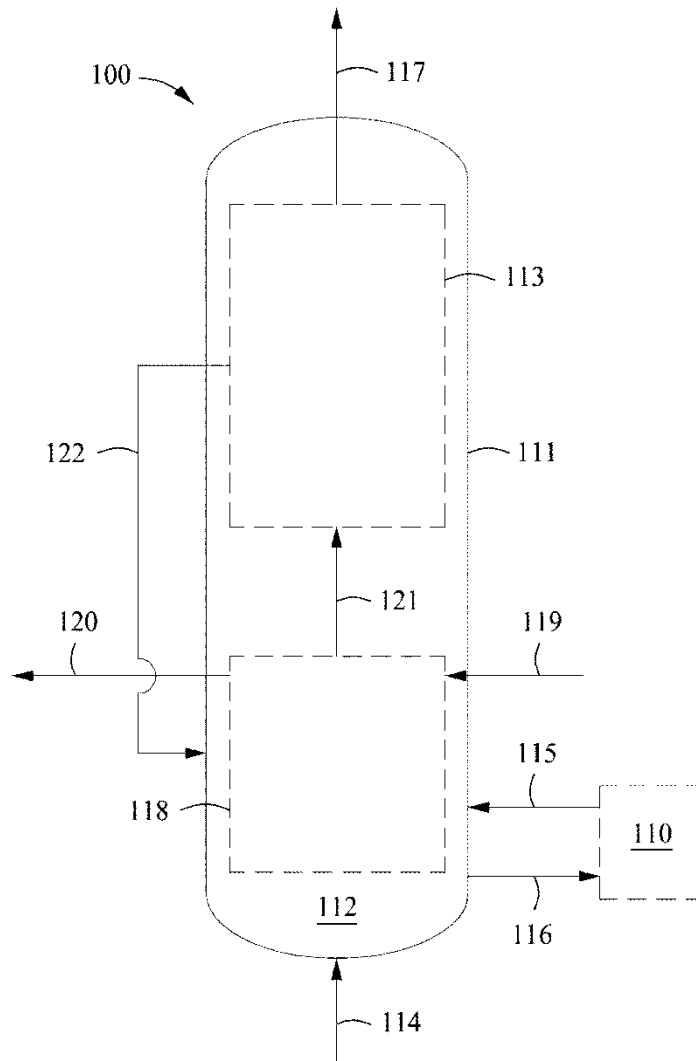


FIG. 1A

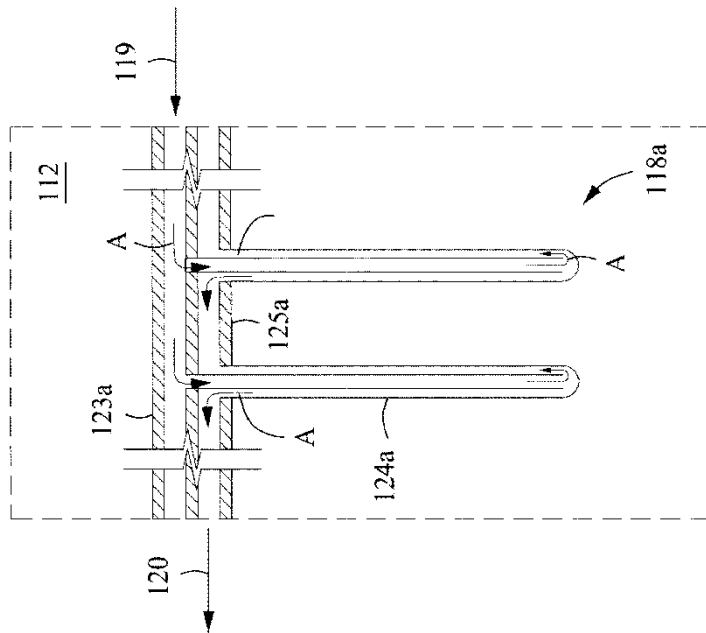


FIG. 1B

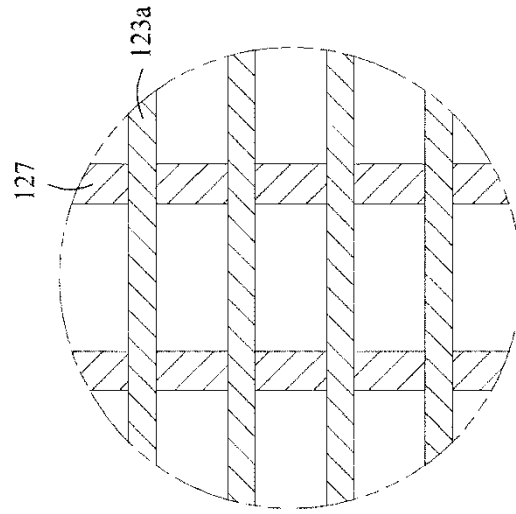


FIG. 1C

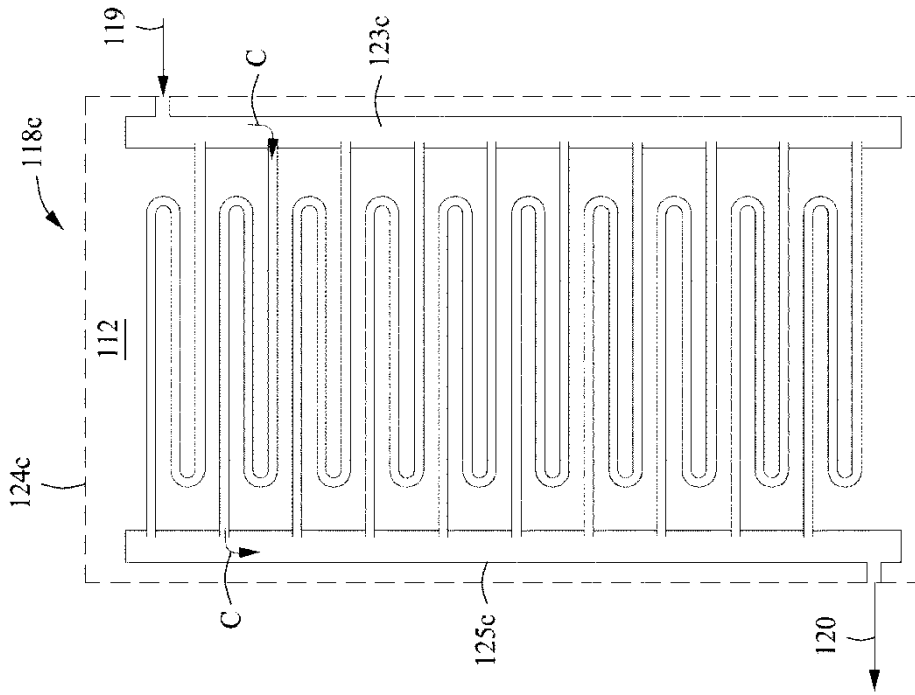


FIG. 1E

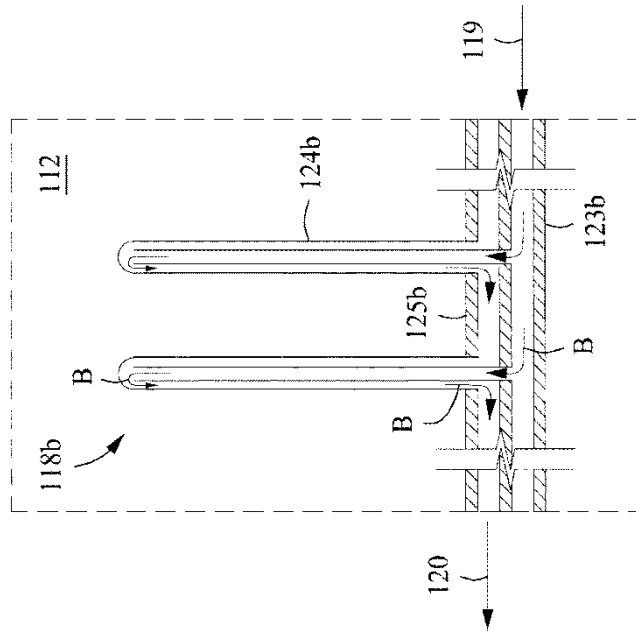


FIG. 1D

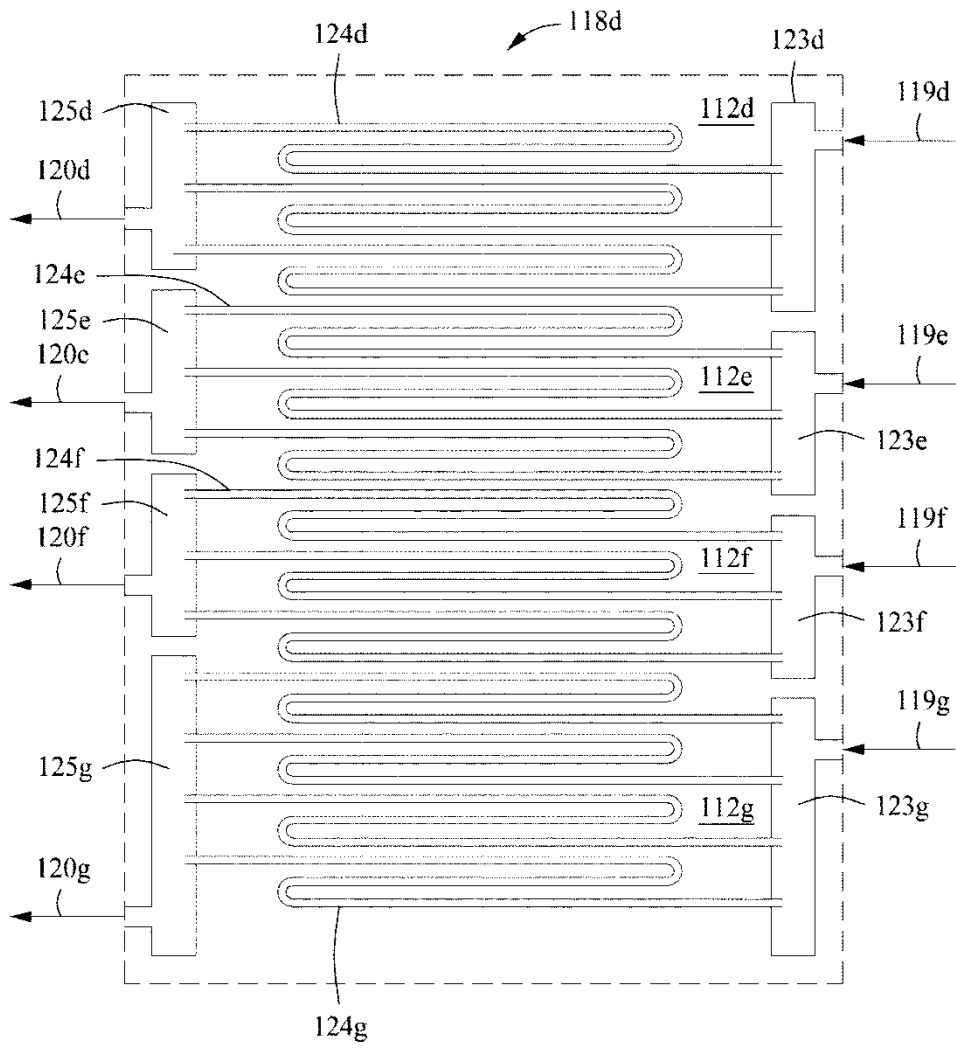


FIG. 1F

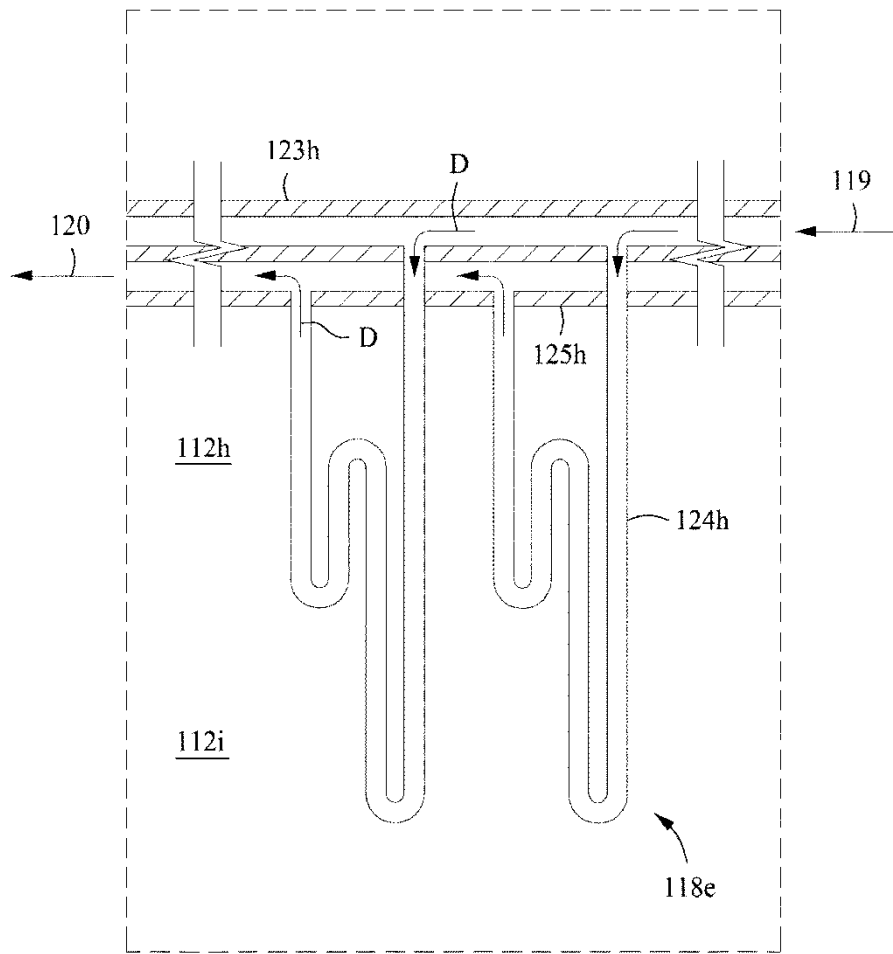


FIG. 1G

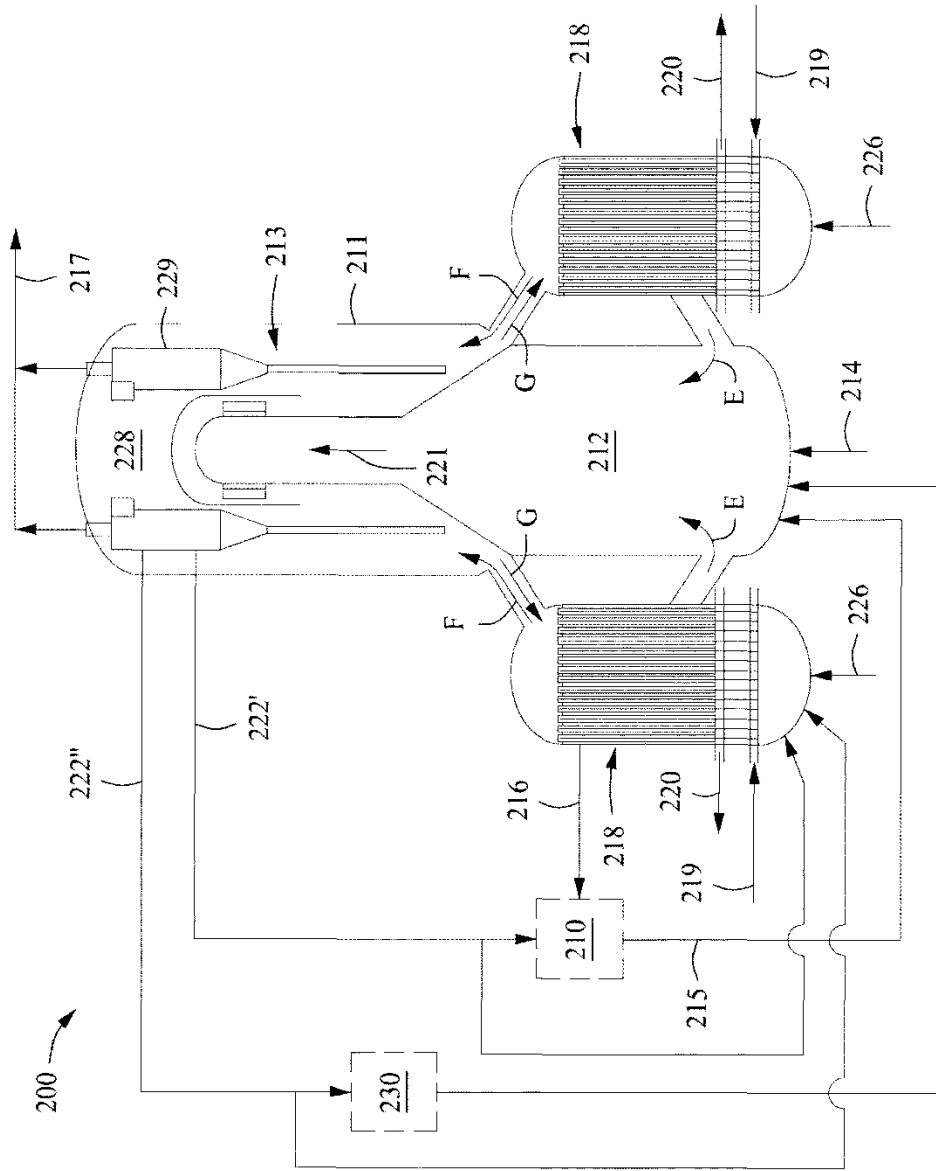


FIG. 2

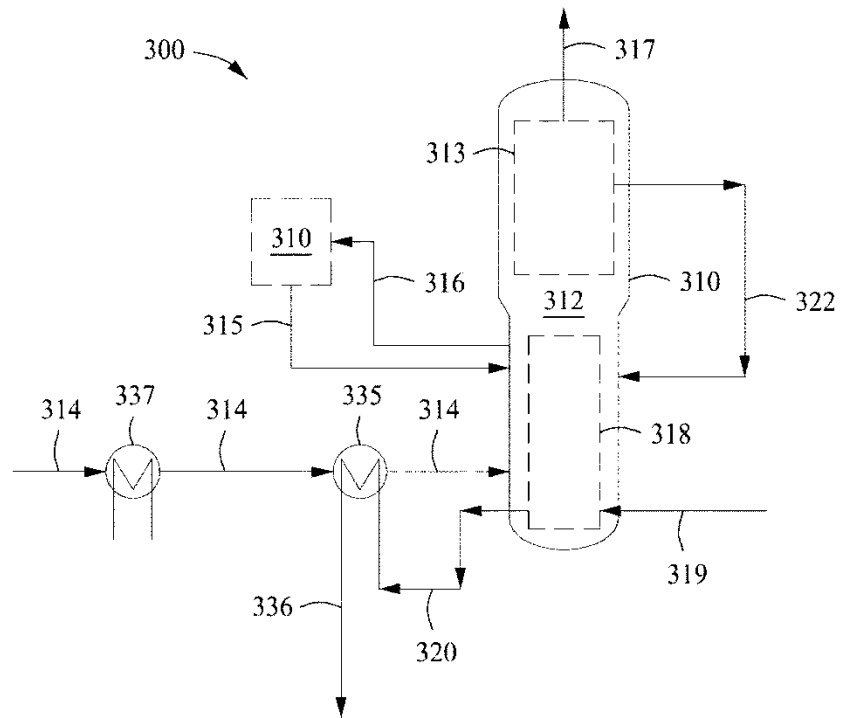


FIG. 3

