(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 897 435**

(51) Int. CI.:

C07C 4/06	(2006.01)	***C10G 69/04***	(2006.01)
C07C 11/06	(2006.01)		
C07C 5/22	(2006.01)		
C07C 9/12	(2006.01)		
B01J 29/46	(2006.01)		
B01J 29/40	(2006.01)		
C10G 11/05	(2006.01)		
C10G 11/10	(2006.01)		
C10G 45/64	(2006.01)		
C10G 55/06	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2017 PCT/NL2017/050845**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18117820**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2017 E 17832106 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.08.2021 EP 3558907**

(54) Título: **Proceso para preparar propileno**

(30) Prioridad:

21.12.2016 US 201662437242 P
30.01.2017 NL 2018256

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2022

(73) Titular/es:

GASOLFIN B.V. (100.0%)
Anna Maria v Schuurmanlaan 11
3818 LS Amersfoort, NL

(72) Inventor/es:

FLETCHER, RAYMOND PAUL

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Proceso para preparar propileno

Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para preparar propileno a partir de una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano.

Antecedentes de la invención

Tal proceso se describe en el documento US2009099398 titulado "Proceso de craqueo de pentano". El proceso se refiere a la preparación de olefinas ligeras, tal como propileno, a partir de una alimentación parafínica que contiene de 4 a 6 carbonos. La alimentación contiene especialmente pentano e isopentano. Estos compuestos son tradicionalmente parte de la gasolina o el combustible para motores. Debido al requisito de baja presión de vapor para la gasolina reformulada, la presencia de estos compuestos de pentano se ha vuelto indeseable. En el proceso de la publicación de la técnica anterior, la alimentación de parafina que comprende pentano se craquea a propileno en una serie de reactores de lecho compacto. La publicación no dice nada sobre el tipo de catalizador de craqueo.

El documento US2009/0099398 describe un proceso para producir olefinas ligeras, como propileno, por craqueo de pentano en una serie de reactores.

El documento US2015/0174565 describe un proceso para la preparación de etileno y propileno por craqueo de hidrocarburos usando un catalizador heterogéneo derivado de zeolita MFI que contiene hierro y galio.

El documento US5171921 describe un proceso en donde el n-octano se craqueó usando un catalizador que comprende ZSM-5, una matriz y fósforo. Se describe un alto rendimiento en propileno y un bajo rendimiento en parafinas C5.

Los solicitantes han intentado craquear una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano con un catalizador basado en ZSM-5 como en el proceso de la técnica anterior y han descubierto que la conversión de los compuestos de pentano era baja. El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso que pueda craquear una alimentación de hidrocarburos que comprenda pentano y en donde se incremente la conversión de pentano.

Sumario de la invención

El siguiente proceso logra este objetivo. Proceso para preparar propileno a partir de una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano mediante la puesta en contacto de la alimentación de hidrocarburos con un catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos obteniendo de este modo un efluente craqueado,
en donde el catalizador heterogéneo comprende un componente de matriz y un tamiz molecular modificado que comprende alúmina de soporte y sílice de soporte y en donde el catalizador se puede obtener mediante (i) cristalización de un gel de síntesis que comprende $FeCl_3$ obteniendo de este modo un producto de tamiz molecular que comprende Al, Si y Fe de soporte, (ii) calcinación, (iii) mezclado con la matriz y (iv) calcinado hasta que el tamiz molecular tenga una relación molar entre Fe de soporte y Al de soporte de menos de 0,05, en donde el propileno se aísla del efluente craqueado.

Los solicitantes observaron que con el proceso de la invención se puede incrementar significativamente la conversión de pentano normal e isopentano. Adicionalmente, el rendimiento de gas seco es menor y la selectividad del propileno con respecto al total de compuestos C3 es mayor. Esto es especialmente ventajoso en un proceso de reciclado en donde la fracción del efluente craqueado que hierve por encima de los compuestos C3 se recicla al proceso de craqueo de acuerdo con la invención.

Breve descripción de la figura

La Figura 1 describe un diagrama de flujo del proceso incluyendo un reciclado

Descripción detallada de la invención

La alimentación de hidrocarburos puede ser cualquier mezcla de hidrocarburos que comprenda pentano. El pentano puede ser pentano normal o isopentano o ambos. El contenido del pentano puede variar entre 1 y 100 % en peso y preferentemente entre 20 y 80 % en peso. Los hidrocarburos son parafinas, compuestos nafténicos aromáticos y sus mezclas. Preferentemente el contenido de olefinas en la alimentación de hidrocarburos es inferior al 50 % en peso, más preferentemente inferior al 35 % en peso. El contenido de olefinas que tienen 4 o más átomos de carbono en la alimentación de hidrocarburos está adecuadamente entre 1 y 100 % en peso, preferentemente entre 1 y 70 % en

peso y aún más preferentemente entre 1 y 50 % en peso y lo más preferente entre 1 y 20 % en peso. El contenido de compuestos aromáticos es preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 2 % en peso y lo más preferentemente inferior al 0,5 % en peso. Puede ser preferible una etapa de extracción de aromáticos si la alimentación prevista contiene más compuestos aromáticos. Se preferirá dicha etapa de extracción de aromáticos para obtener una alimentación de hidrocarburos que tenga los compuestos aromáticos preferidos. De forma adecuada, la alimentación de hidrocarburos hierve en más del 90 % en peso entre 35 y 250 °C. La alimentación de hidrocarburos estará compuesta mayoritariamente por hidrocarburos. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de, por ejemplo, agua, compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno. El contenido de hidrocarburos en la materia prima será superior al 95 % en peso, adecuadamente superior al 98 % en peso. A continuación se describirán ejemplos de alimentaciones de hidrocarburos adecuadas. Estas alimentaciones pueden usarse como tales o combinarse con las otras alimentaciones ilustradas y/o combinarse con otras mezclas de hidrocarburos.

Una alimentación de hidrocarburos preferida es una mezcla rica en isopentanos y/o pentanos normales. Preferentemente, tales mezclas comprenden más del 50 % en peso de isopentanos y/o pentanos normales. Los compuestos restantes pueden ser hidrocarburos C4 y C6. Dichas mezclas pueden obtenerse en un proceso para preparar gasolina de motor que tiene una presión de vapor baja en donde los isopentanos y/o pentanos normales se eliminan de la gasolina.

Otra alimentación de hidrocarburo preferida es la denominada nafta ligera de destilación directa (LSR). Esta nafta se obtiene en una refinería de petróleo como destilado líquido de cabeza de la unidad de destilación de petróleo crudo, unidad que separa una materia prima de petróleo crudo. La nafta de primera destilación no se ha sometido a ningún procesamiento posterior tal como hidrogenación, isomerización, reformado, coquización e (hidro)craqueo. La nafta LSR no puede usarse directamente como parte de un producto de gasolina y normalmente requiere un procesamiento intenso en una unidad de reformado catalítico que no es ventajoso porque esto limitará la duración del ciclo de dicho reformador catalítico. Con el presente proceso es posible convertir esta nafta LSR directamente en productos valiosos tal como el propileno.

Otras alimentaciones de hidrocarburos preferidas que se derivan directamente de una formación geológica son los líquidos de gas natural, las mezclas de hidrocarburos derivados del petróleo de esquisto y las mezclas de hidrocarburos derivados del petróleo compacto. Por obtenido directamente se incluye cualquier mezcla derivada geológica que haya sido sometida a algún tipo de separación física tal como desgasificación, evaporación instantánea o destilación.

También se pueden utilizar alimentaciones de hidrocarburos que hierven en el intervalo mencionado anteriormente, que son las fracciones ricas en hidrógeno aisladas del efluente de los procesos de hidrotratamiento o hidrocraqueo. Preferentemente, se utilizan alimentaciones de hidrocarburos aisladas del efluente de un proceso de agotamiento del hidrógeno de una refinería, tal como el proceso de cocker retardado y el proceso de craqueo catalítico fluido. Más preferentemente, se utilizan como materia prima alimentaciones de hidrocarburos aislados del efluente de un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC). Una unidad de FCC de este tipo se hace funcionar normalmente con catalizadores adicionales potenciadores de propileno, como catalizadores que comprenden ZSM-5. El solicitante ha descubierto que con el proceso de esta invención se obtiene una manera más eficaz de preparar propileno. Esto permite operar el proceso de FCC en sí mismo sin usar catalizadores adicionales potenciadores de propileno y aún así preparar propileno con un alto rendimiento calculado respecto a la materia prima de FCC nueva. Esto es ventajoso porque se requiere el suministro de menos o ninguna zeolita de tamaño de poro medio al proceso de FCC como reemplazo del catalizador degradado.

El catalizador heterogéneo comprende un componente de matriz y un tamiz molecular que comprende alúmina de soporte, sílice de soporte y metal Fe de soporte. Preferentemente, se excluyen las combinaciones de Fe y Ga. Los materiales de matriz adecuados son óxido de aluminio, silicato de alúmina, sílice, fosfato de aluminio, silico aluminofosfato o una combinación de los mismos. Se prefieren la sílice y el fosfato de sílice, siendo el más preferente la sílice. Al catalizador se le puede agregar una arcilla. El catalizador puede comprender entre 1 y 50 % en peso de dicha arcilla. Los ejemplos de arcillas adecuadas son montmorillonita, hectorita, beidelita, nontronita, saponita y laponita, una hectorita sintética o arcillas para mejorar las propiedades físicas, tales como arcillas de formas más alargadas.

El tamiz molecular puede comprender además compuestos de hierro no de soporte. En uso, el hierro, tal como estaba inicialmente presente como parte del soporte, puede extraerse del soporte y estar incluido en el catalizador como compuestos de hierro no de soporte. La relación atómica entre Al de soporte y metal de soporte está preferentemente entre 1:0,05 y 1:0,5. Preferentemente esta relación es inferior a 0,4, más preferentemente inferior a 0,2.

Se han obtenido resultados especialmente buenos con respecto a un bajo rendimiento de coque en una relación de entre 0,05 y 0,1.

Los solicitantes creen que al preparar el catalizador de manera que esté presente un metal Fe como se describió anteriormente junto al aluminio como parte del soporte del tamiz molecular, se obtiene una estructura de poros que

es beneficiosa para lograr un alto rendimiento en propileno y una buena conversión de pentano. Como se explicó anteriormente, parte del metal de soporte puede extraerse del soporte. Incluso se cree que todo el metal puede extraerse del soporte mientras el catalizador sigue funcionando como se desea. Por esta razón, la invención se refiere a un proceso para preparar propileno a partir de una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano poniendo en contacto la alimentación de hidrocarburos con un catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos obteniendo de este modo un efluente craqueado en donde el propileno se aísla del efluente craqueado. En este proceso preferente el catalizador heterogéneo comprende un componente de matriz y un tamiz molecular modificado que comprende alúmina de soporte y sílice de soporte y en donde el catalizador se puede obtener mediante (i) cristalización de un gel de síntesis que comprende $FeCl_3$ obteniendo de este modo un producto de tamiz molecular que comprende Al, Si y Fe de soporte, (ii) calcinación, (iii) mezclado con la matriz y (iv) calcinado hasta que el tamiz molecular tenga una relación molar entre Fe de soporte y Al de soporte de menos de 0,05.

La cristalización de un gel de síntesis que comprende $FeCl_3$ de la etapa (i) se puede realizar como ha descrito B.R. Wood *et al.*/Journal of Catalysis 225 (2004) 300-306. Los cristales obtenidos se calcinan, después de lavarlos con una solución capaz de eliminar el Na de la zeolita, preferentemente una solución de sal de amonio, preferentemente a una temperatura de entre 150 y 600 °C, durante al menos 1 hora. En la etapa (iii) los cristales calcinados se mezclan con un compuesto de matriz adecuado y la muestra resultante se calcina en la etapa (iv), preferentemente a una temperatura entre 350 y 700 °C durante al menos 0,5 horas de modo que la relación molar entre Fe de soporte y Al de soporte sea inferior a 0,05 e incluso puede llegar a cero. Dicho catalizador también puede obtenerse iniciando el proceso de craqueo usando un catalizador que tenga una relación molar entre Fe de soporte y Al de soporte de más de 0,05. En los ciclos de activación y regeneración del proceso, se observa que el Fe abandonará el soporte y se obtendrá un catalizador que tiene la relación molar entre Fe de soporte y Al de soporte de menos de 0,05.

Preferentemente, el catalizador comprende fósforo para mejorar su estabilidad. Preferentemente, se introduce fósforo en el catalizador así obtenido para obtener un catalizador heterogéneo que comprende entre 0,5 y 10 % en peso de P_2O_5. Tal impregnación se puede realizar antes de la etapa de mezclado o conformado (iii), durante la etapa (iii) o después de realizar la etapa (iii). Opcionalmente, la etapa de impregnación se puede realizar después de la etapa de calcinación (iv). Si dicha etapa de impregnación con fósforo se realiza después de la etapa (iv), se prefiere una calcinación final después de dicha impregnación. Preferentemente, el catalizador heterogéneo comprende entre 0,5 y 10 % en peso de P_2O_5. Más preferente entre 1 y 5 % en peso de P_2O_5.

La invención también se refiere a un proceso para preparar propileno a partir de una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano poniendo en contacto la alimentación de hidrocarburos con un catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos obteniendo de este modo un efluente craqueado en donde el propileno se aísla del efluente craqueado.

El contenido del tamiz molecular modificado en el catalizador heterogéneo está preferentemente entre el 10 y el 75 % en peso. Aunque pueden preverse aplicaciones en las que el catalizador consista únicamente en zeolita, tal como una membrana desarrollada a partir de zeolitas.

El tamiz molecular puede ser de tipo MFI, FER o MOR modificado o combinaciones de los mismos. La modificación consiste en que parte de la alúmina de soporte del tamiz molecular de tipo MFI, FER o MOR se sustituye por el metal de soporte. Preferentemente, el tamiz molecular es del tipo MFI. Un ejemplo bien conocido de un tamiz molecular de tipo MFI es la ZSM-5.

La relación atómica entre sílice y alúmina (SAR) del tamiz molecular está adecuadamente entre 20 y 300. Si la SAR del tamiz molecular es demasiado baja, se pueden realizar etapas de desaluminación bien conocidas para desaluminar el tamiz molecular. Ejemplos de etapas de desaluminación son vaporización y lixiviación.

El tamiz molecular está presente en el catalizador heterogéneo como cristales que tienen un tamaño menor de 100 nm, más preferentemente menor de 70 nm y lo más preferentemente menor de 50 nm medido por XRD.

El catalizador heterogéneo se puede preparar mediante el proceso descrito anteriormente o mediante cualquier otro proceso. Por ejemplo, cuando se usa otro metal que no sea Fe, se pueden usar métodos de preparación de catalizador comparables conocidos por los expertos.

El proceso se realiza poniendo en contacto una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano con un catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos. La temperatura en el uno o más lechos fijos está adecuadamente entre 300 y 750 °C, más preferida entre 300 y 700 °C y lo más preferida entre 450 y 600 °C. La presión absoluta está adecuadamente entre 0,05 y 10 MPa y preferentemente entre 0,1 y 0,5 MPa. Se prefiere reducir el tiempo de residencia, suprimir la formación de coque y reducir la presión parcial de hidrocarburos mediante la dilución del vapor. La reducción de la presión parcial de los hidrocarburos estimula la reacción de deshidrogenación, suprime la reacción inversa y suprime la recombinación de olefinas ligeras.

La velocidad espacial de peso por hora, WHSV, expresada en flujo másico (por hora) dividida por la masa del catalizador es preferentemente superior a 20/hora y más preferentemente superior e incluyendo 50/hora. Los

solicitantes observaron que al aumentar aún más la WHSV, el rendimiento de las olefinas permanece alto mientras se permite el uso de recipientes de reactores más pequeños. Por consiguiente, lo más preferente es una WHSV superior a 100/hora. Esto permite en uso una tasa de alimentación más baja que la tasa de alimentación de diseño, manteniendo aún un alto rendimiento de olefinas. La alimentación es la alimentación de hidrocarburos y cualquier diluyente opcional, por ejemplo, diluyentes inertes. Por ejemplo, una dilución del 30 % con nitrógeno da como resultado un aumento del 30 % en la WHSV.

El proceso se lleva a cabo en uno o más lechos empaquetados. Por más de un lecho se entiende aquí cualquier lecho empaquetado que esté dispuesto en serie entre sí. Un segundo o incluso un tercer juego similar de lecho o lechos empaquetados puede disponerse paralelo a dicho primer lecho o lechos. Este segundo o tercer lecho o lechos se pueden usar para realizar el proceso de acuerdo con la invención cuando el primer lecho o lechos se regeneran para eliminar el coque y opcionalmente otros contaminantes. Un ejemplo de tal proceso de regeneración es cuando los reactores funcionan como un lecho móvil simulado. También es concebible que no todos los lechos empaquetados en un conjunto de lechos en serie se regeneren a la vez. En cambio, un lecho empaquetado en un conjunto de lechos empaquetados puede tener un tiempo de ejecución más largo como resultado de la diferente composición del catalizador con el lecho empaquetado y, por lo tanto, requerir una regeneración menos frecuente que los lechos restantes en la misma configuración en serie.

Si se usa más de un lecho empaquetado en serie para realizar el proceso, puede ser ventajoso eliminar algunos de los productos de reacción de bajo punto de ebullición, incluido el propileno, de la mezcla de reacción entre los lechos empaquetados. Esto se puede realizar mediante una separación instantánea. Los gases de bajo punto de ebullición así obtenidos se pueden proporcionar a una unidad de separación en la que se aísla propileno de los productos de reacción del lecho empaquetado más corriente abajo, como se describirá con más detalle a continuación. La fracción de punto de ebullición más alto obtenida en tal separación se puede proporcionar al lecho siguiente o incluso recircular internamente a uno o más de los lechos aguas arriba, opcionalmente después de recalentar esta fracción. El reciclado elegido dependerá del contenido de olefinas en dicha fracción de ebullición más alta y del gradiente de catalizador en los lechos empaquetados. Dicho reciclado directo también se puede realizar con la fracción de punto de ebullición más alto obtenida cuando los gases de bajo punto de ebullición se separan del efluente final de uno o más lechos empaquetados.

El propileno se aísla del efluente craqueado. También se aislarán convenientemente otros compuestos del efluente craqueado. Dichos compuestos son, por ejemplo, etano, etileno, hidrógeno y cualquiera de agua, propano y butilenos. Tal separación puede incluir destilación y/o separación instantánea. Debido a que la selectividad del propileno sobre el total de propileno y propano se mejora, se forma menos propano. Esto es ventajoso porque se requerirá una separación de propileno y propano menos difícil de obtener, por ejemplo, un propileno de calidad polimérica. En esta separación, el etileno puede aislarse de los compuestos de bajo punto de ebullición. La fracción C4 que incluye butano y butileno puede recuperarse como tal o reciclarse junto con los compuestos de mayor punto de ebullición al lecho o lechos empaquetados como se describe a continuación. De forma adecuada, se obtendrá una fracción de punto de ebullición más alto después de la etapa de aislamiento descrita anteriormente y comprenderá más del 90 % en peso de hidrocarburos que hiervan por encima de 75 °C.

Cualquier fracción de bajo punto de ebullición separada de las corrientes intermedias entre los lechos empaquetados como se describe anteriormente puede alimentarse a la etapa de aislamiento descrita anteriormente. Tal fracción puede contener algunos compuestos de alto punto de ebullición debido a la separación gruesa entre dichos lechos. Al alimentar esta fracción a esta etapa de aislamiento, estos compuestos de alto punto de ebullición se recuperan para combinarlos con la fracción de alto punto de ebullición.

La fracción de punto de ebullición más alto obtenida después del aislamiento de propileno y otros posibles compuestos de bajo punto de ebullición del efluente craqueado se recicla preferentemente al uno o más lechos fijos. De esta manera, la fracción de alto punto de ebullición se pone en contacto en mezcla con la alimentación de hidrocarburos con el catalizador de craqueo heterogéneo. Preferentemente, la fracción de punto de ebullición más alto se somete primero a una etapa de isomerización antes de reciclarse al uno o más lechos fijos. Se ha descubierto que el rendimiento de propileno puede aumentar cuando se realiza dicha etapa de isomerización. Se ha descubierto que especialmente la isomerización de los pentanos normales y los hexanos normales en sus isómeros ramificados aumenta el rendimiento de propileno.

La etapa de isomerización se puede realizar mediante procesos de isomerización conocidos que se realizan preferentemente en presencia de hidrógeno y un catalizador de platino-alúmina clorada o un catalizador de platino-zeolítico como se describe a continuación. El hidrógeno y la fracción de alto punto de ebullición se ponen en contacto en una zona de reacción con el catalizador de isomerización. Los compuestos catalíticos que se pueden usar en la zona de isomerización incluyen catalizadores de isomerización tradicionales. Un catalizador de isomerización preferente es un catalizador de alúmina de platino clorado como, por ejemplo, se describe en el documento US5245102 que también se incorpora en el presente documento como referencia. El aluminio es preferentemente una gamma-alúmina anhidra con un alto grado de pureza. El catalizador también puede contener otros metales del grupo del platino. La expresión metales del grupo del platino se refiere a metales nobles excluyendo la plata y el oro que se seleccionan del grupo que consiste en platino, paladio, germanio, rutenio, rodio,

osmio e iridio. Estos metales muestran diferencias en actividad y selectividad, de modo que ahora se ha descubierto que el platino es el más adecuado para este proceso. El catalizador contendrá de aproximadamente 0,1 a 0,25 por ciento en peso de platino. Otros metales del grupo del platino pueden estar presentes en una concentración de 0,1 a 0,25 por ciento en peso. El componente de platino puede existir dentro del material compuesto catalítico final como un óxido o haluro o como un metal elemental. Se ha observado que la presencia del componente de platino en su estado reducido es la más adecuada para este proceso. El componente de cloruro denominado en la técnica "un cloruro combinado" está presente en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el material de soporte seco. Se ha descubierto que el uso de cloruro en cantidades superiores al 5 por ciento en peso es el más beneficioso para este proceso. El óxido inorgánico comprende preferentemente alúmina y más preferentemente gamma-alúmina, eta-alúmina y mezclas de las mismas.

Otra composición de catalizador de isomerización preferida comprende un metal noble del Grupo VIII, un aluminosilicato cristalino en forma de hidrógeno y un óxido inorgánico refractario como, por ejemplo, se describe en el documento US5245102. La composición de catalizador tiene adecuadamente un área superficial de al menos 580 m^2/g y preferentemente superior a 580 m^2/g. Un metal noble del Grupo VIII preferente es el platino. El metal noble del Grupo VIII está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 5 por ciento en peso del material compuesto y preferentemente en una cantidad de al menos 0,15 por ciento en peso pero no más de 0,35 por ciento en peso. El compuesto catalítico zeolítico también puede contener una cantidad catalíticamente eficaz de un metal promotor tal como estaño, plomo, germanio, cobalto, níquel, hierro, tungsteno, cromo, molibdeno, bismuto, indio, galio, cadmio, zinc, uranio, cobre, plata, oro, tántalo, o uno o más de los metales de tierras raras y mezclas de los mismos. La sílice alúmina formada con hidrógeno tiene una estructura reticular cristalina de estructura de poros de canal o tridimensional. Los aluminosilicatos tridimensionales incluyen alúminas de sílice tanto sintéticas como naturales, tales como faujasitas, que incluyen tipo X, tipo Y, Y ultraestable y similares. El tipo L, el tipo omega y la mordenita son ejemplos de aluminosilicatos cristalinos de estructura de poros de canal. La mordenita, ya sea en forma natural o sintética y zeolitas de tipo MFI, como la ZSM-5, son las preferidas.

Los catalizadores de isomerización anteriores pueden ser sensibles a compuestos que contienen azufre y oxígeno. Por consiguiente, el uso de tales catalizadores requiere que la fracción de alto punto de ebullición esté relativamente libre de tales compuestos. Generalmente se requiere una concentración de azufre no superior a 0,5 ppm. La presencia de azufre en los compuestos de alto punto de ebullición sirve para desactivar temporalmente el catalizador por envenenamiento por platino. El agua puede actuar para desactivar permanentemente el catalizador de alúmina de platino clorado eliminando el cloruro de alta actividad del catalizador y reemplazándolo con hidróxido de aluminio inactivo. Por consiguiente, el agua, así como los compuestos oxigenados, en particular los compuestos oxigenados C1-C5, que se pueden descomponer para formar agua, solo se pueden tolerar en concentraciones muy bajas. En general, esto requiere una limitación de compuestos oxigenados en la alimentación a aproximadamente 0,1 ppm o menos. La materia prima puede tratarse mediante cualquier método que elimine el agua y los compuestos de azufre. El azufre se puede eliminar de la fracción de alto punto de ebullición mediante hidrotratamiento. Hay varios secadores comerciales disponibles para eliminar el agua de los componentes de la alimentación. Los procesos de adsorción para la eliminación de azufre y agua de corrientes de hidrocarburos también son bien conocidos por los expertos en la materia.

El hidrógeno se mezcla con los compuestos de alto punto de ebullición en una cantidad que proporcionará una relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 0,01 a 10 en el efluente de la zona de isomerización. Preferentemente, la relación entre hidrógeno e hidrocarburo está en el intervalo de 0,05 a 5. Aunque no se consume hidrógeno neto en la reacción de isomerización, la zona de isomerización tendrá un consumo neto de hidrógeno a menudo referido como el requerimiento de hidrógeno estequiométrico que está asociado con el número de reacciones secundarias que se producen. Estas reacciones secundarias incluyen saturación de olefinas y aromáticos, craqueo y desproporción. Para mezclas de compuestos de alto punto de ebullición que tienen un alto nivel de insaturados, satisfacer el requisito estequiométrico de hidrógeno requerirá una relación entre hidrógeno e hidrocarburo más alta para la alimentación en la entrada de la zona de isomerización. Opcionalmente, se puede realizar una etapa de hidrogenación aguas arriba de la etapa de isomerización para saturar estos compuestos insaturados. El hidrógeno en exceso de las cantidades estequiométricas para las reacciones secundarias a menudo se mantiene en la zona de reacción para proporcionar estabilidad y conversión compensando la variación en las composiciones de la corriente de alimentación que alteran los requisitos estequiométricos de hidrógeno.

Las condiciones operativas dentro de la zona de isomerización se seleccionan para maximizar la producción de producto de isoalcano a partir de los componentes de la alimentación. Las temperaturas dentro de la zona de reacción oscilarán normalmente entre 40 y 320 °C y preferentemente entre 60 y 160 °C. Las condiciones de presión en la isomerización de parafinas C4-C6 varían entre 0,7 y 7 MPa y preferentemente entre 2 y 3 MPa. La velocidad de alimentación a la zona de reacción también puede variar en un amplio intervalo. Estas condiciones incluyen velocidades espaciales de líquido por hora que oscilan entre 0,5 y 12 $horas^{-1}$, sin embargo, se prefieren velocidades espaciales entre 1 y 6 h^{-1}. La zona de isomerización funcionará normalmente a una LHSV de aproximadamente 1,5.

Del efluente de la etapa de isomerización, se pueden separar hidrógeno, butano y compuestos gaseosos más ligeros en una o más etapas antes de reciclar este efluente al reactor de craqueo.

La fracción de punto de ebullición más alto o parte de ella también se puede usar como parte de un combustible de motor de gasolina o como materia prima para un proceso de tratamiento de refinería tal como isomerización, craqueo catalítico y/o reformado. Preferentemente, al menos una pequeña parte de la fracción de punto de ebullición más alto no se recicla. Tal purga puede evitar la acumulación de compuestos que son difíciles de convertir en el proceso de craqueo. La cantidad mínima de tal corriente de purga dependerá de la alimentación de hidrocarburos y de las condiciones del proceso y puede ser determinada fácilmente por un experto en la materia.

La alimentación de hidrocarburos tiene preferentemente un contenido de aromáticos, es decir, un contenido de benceno, tolueno y xileno, inferior al 20 % en peso e incluso más preferentemente inferior al 10 % en peso cuando se alimenta al lecho o lechos empaquetados. Por tanto, preferentemente, la alimentación de hidrocarburos se obtiene como el efluente pobre en aromáticos de una etapa de extracción de aromáticos de una materia prima rica en aromáticos.

Cuando el proceso implica el reciclado descrito aquí de compuestos de alto punto de ebullición, se prefiere que la alimentación de hidrocarburos en mezcla con la corriente de reciclado descrita anteriormente de compuestos de alto punto de ebullición, tenga un contenido de aromáticos, es decir, un contenido de benceno, tolueno y xileno, inferior al 20 % en peso e incluso más preferentemente inferior al 10 % en peso cuando se alimenta al lecho o lechos empaquetados. Si la alimentación prevista del proceso contiene una gran cantidad de aromáticos, se prefiere separar estos compuestos antes de la etapa de craqueo. En esta situación, se prefiere obtener la alimentación de hidrocarburos como el efluente pobre en aromáticos de una etapa de extracción de aromáticos de una materia prima rica en aromáticos. Pero incluso si la alimentación de hidrocarburos en sí misma no contiene grandes cantidades de aromáticos, estos compuestos todavía pueden formarse en el proceso de craqueo de acuerdo con la invención.

La fracción de alto punto de ebullición que se recicla al uno o más lechos fijos de la etapa de craqueo puede someterse en parte o en su totalidad a una etapa de extracción de aromáticos si el contenido de aromáticos en la fracción de alto punto de ebullición es alto. Los solicitantes observaron que los aromáticos se forman en el proceso de craqueo de acuerdo con la invención para ciertas alimentaciones mientras que se forman considerablemente menos aromáticos para otras alimentaciones. Será sencillo para el experto en la materia encontrar la configuración óptima del proceso de reciclado para una alimentación dada, de manera que el contenido de aromáticos en la alimentación a los lechos fijos esté dentro de los intervalos bajos preferentes mientras se intenta minimizar la parte de la fracción de ebullición más alta que requiere una extracción de aromáticos. Por consiguiente, entre el 0 y el 100 % en peso de la fracción de punto de ebullición más alto, opcionalmente isomerizada, aislada del efluente craqueado puede someterse a una etapa de extracción de aromáticos. Toda o parte de la fracción de punto de ebullición más alto que queda opcionalmente se recicla directamente al uno o más lechos fijos. Preferentemente, la etapa de extracción de aromáticos para esta corriente de reciclado es la misma etapa de extracción de aromáticos que trata la materia prima rica en aromáticos referida anteriormente.

Una etapa de extracción de aromáticos adecuada separa más del 90 % en peso del benceno, tolueno y xileno combinados de su alimentación. Dicha etapa de extracción de aromáticos es bien conocida y ejemplos de disolventes de extracción adecuados son dietilenglicol, tetraetilenglicol, dietilenglicol, dimetilsulfóxido, sulfolano, N-formil morfolina, N-metil pirrolidona, una mezcla de glicol-glicol éter y tetrahidrotiofeno 1,1-dióxido. Debido a que pueden estar presentes olefinas en la alimentación de la etapa de extracción, se prefiere un proceso de extracción de aromáticos que sea selectivo de aromáticos en presencia de olefinas. Un proceso de extracción adecuado es una destilación extractiva usando uno de los disolventes descritos anteriormente y adecuadamente sulfolano, N-formil morfolina o N-metil pirrolidona, opcionalmente en combinación con un codisolvente adecuado. Un proceso comercializado adecuado es el denominado tipo GT-BTX PluS desarrollado y ofrecido por GTC Technology, Houston Texas.

La presente divulgación se refiere también a un proceso para preparar propileno a partir de una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano poniendo en contacto la alimentación de hidrocarburos con un catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos obteniendo de este modo un efluente craqueado, en donde el propileno se aísla del efluente craqueado para obtener una fracción de mayor punto de ebullición y en donde parte o la totalidad de esta fracción de mayor punto de ebullición se somete a una etapa de isomerización para obtener una fracción de mayor punto de ebullición isomerizada, cuya fracción de mayor punto de ebullición isomerizada se recicla al uno o más lechos fijos para ponerse en contacto en mezcla con la alimentación de hidrocarburos con el catalizador de craqueo heterogéneo. El solicitante ha descubierto que cuando una isomerización es parte de dicho proceso, se puede mejorar el rendimiento en propileno.

El catalizador de craqueo heterogéneo puede ser el catalizador como se describe, es decir, el catalizador innovador, o como se describe a continuación. El catalizador de craqueo heterogéneo puede comprender adecuadamente un material ácido. Los materiales ácidos adecuados son aquellos que pueden craquear las olefinas del intervalo de la gasolina a propileno. Dicho material ácido puede ser un tamiz molecular o un material que tenga sitios ácidos fuertes. Un primer tipo de catalizador de craqueo heterogéneo no comprende un tamiz molecular y comprende un material que tiene sitios de ácidos fuertes como el material ácido. Un material ácido adecuado es un material amorfo o semicristalino elegido del grupo de heteropoliácidos, alúmina, alúmina de bohemita, gamma alúmina, theta alúmina, sílice alúmina, sílice-titania, sílice-tungsteno, sílice fósforo, sílice-alúmina-fósforo. El material ácido también

puede ser un tamiz molecular. Una ventaja de un tamiz molecular es la alta densidad de sitios ácidos por volumen de reactor.

Si se usa un tamiz molecular, se prefiere que un vehículo opcional como parte de las partículas de catalizador no tenga sitios de ácidos fuertes, algunos sitios de ácidos fuertes o solo sitios de ácidos fuertes. La elección del vehículo opcional adecuado dependerá de la composición de la materia prima. Preferentemente, el vehículo no tiene sitios de ácidos fuertes. El tamiz molecular puede tener canales de anillo de oxígeno de 8 miembros como chabazita, también conocido como tipo de estructura CHA según el Atlas de tipos de estructura de zeolita, 4ª rev. ed/W.M.Meier, D.H.Olson y Ch.Baerlocher. Un ejemplo típico de un tamiz molecular de este tipo es SAPO-34. El tamiz molecular es adecuadamente una zeolita de tamaño de poro intermedio. La expresión "zeolita de tamaño de poro intermedio" pretende indicar cualquier zeolita cuyo tamaño de poro sea intermedio entre el tamaño de poro de una zeolita de tamaño de poro pequeño, tal como la zeolita de tipo A, y el tamaño de poro de una zeolita de tamaño de poro grande tal como normalmente mordenita, o zeolita de tipo X o tipo Y". La zeolita de tamaño de poro intermedio tiene un anillo de oxígeno de 10 o 12 miembros en su estructura cristalina. La zeolita tiene adecuadamente una relación entre sílice y alúmina entre 10-300 y más preferente entre 10-50. Los ejemplos de la zeolita de tamaño de poro intermedio son ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38. Preferentemente, el tamiz molecular se elige entre los tipos de estructura que tienen 10 canales de anillo de acuerdo con los tipos de estructura MFI, MEL, IMF, TUN y EUO. MFI también se conoce como ZSM-5, MEL se conoce como ZSM-11, IMF se conoce como IM-5 y TUN se conoce como TNU-9. De esta lista, MFI es la más preferida en vista de su disponibilidad combinada con su rendimiento.

Los tamices moleculares anteriores pueden estar presentes como tales para proporcionar el catalizador de craqueo. De forma adecuada, el tamiz molecular está comprendido en un vehículo, en donde el contenido en peso del tamiz molecular en el catalizador heterogéneo está entre el 5 y el 70 % en peso. El vehículo puede ser sílice, sílice-alúmina o alúmina y puede tratarse adecuadamente con fósforo como se describe para el catalizador innovador.

El proceso se realiza poniendo en contacto una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano con el catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos. La temperatura en el uno o más lechos fijos está adecuadamente entre 300 y 750 °C, más preferida entre 300 y 700 °C y lo más preferida entre 450 y 600 °C. La presión absoluta está adecuadamente entre 0,05 y 10 MPa y preferentemente entre 0,1 y 0,5 MPa. Se prefiere reducir el tiempo de residencia, suprimir la formación de coque y reducir la presión parcial de hidrocarburos mediante la dilución del vapor. La reducción de la presión parcial de los hidrocarburos estimula la reacción de deshidrogenación, suprime la reacción inversa y suprime la recombinación de olefinas ligeras.

La velocidad espacial de peso por hora, WHSV, expresada en flujo másico (por hora) dividida por la masa del catalizador es preferentemente superior a 20/hora y más preferentemente superior e incluyendo 50/hora. Los solicitantes observaron que al aumentar aún más la WHSV, el rendimiento de las olefinas permanece alto mientras se permite el uso de recipientes de reactores más pequeños. Por consiguiente, lo más preferente es una WHSV superior a 100/hora. Esto permite en uso una tasa de alimentación más baja que la tasa de alimentación de diseño, manteniendo aún un alto rendimiento de olefinas. La alimentación es la alimentación de hidrocarburos y cualquier diluyente opcional, por ejemplo, diluyentes inertes. Por ejemplo, una dilución del 30 % con nitrógeno da como resultado un aumento del 30 % en la WHSV.

Como en el proceso descrito anteriormente, también se prefiere usar una alimentación de hidrocarburos obtenida como efluente pobre en aromáticos de una etapa de extracción de aromáticos de una materia prima rica en aromáticos. La composición preferida de la alimentación anterior también se aplica a este proceso. Además, se prefiere que entre el 50 y el 100 % en peso de la fracción de alto punto de ebullición isomerizada aislada del efluente craqueado se someta a la etapa de extracción de aromáticos y la totalidad o parte de la fracción de alto punto de ebullición isomerizada restante se recicle directamente al uno o más lechos para ponerse en contacto en mezcla con la alimentación de hidrocarburos con el catalizador de craqueo heterogéneo. Además, la isomerización se puede realizar como se describió anteriormente.

Figuras

La Figura 1 muestra un esquema de proceso para un proceso para preparar propileno de acuerdo con una realización de la presente invención. A través de la corriente 1, se mezcla una alimentación de hidrocarburos nueva que hierve entre 35 y 250 °C con una corriente de reciclado 2 para obtener una corriente combinada 3. La corriente combinada 3 se alimenta a una unidad de extracción de aromáticos 4 en la que se extraen benceno, tolueno y xileno de la mezcla de hidrocarburos obteniendo de este modo una mezcla de hidrocarburos pobres en aromáticos en la corriente 5 y una corriente 12 que comprende estos compuestos aromáticos. La mezcla de hidrocarburos pobres en aromáticos en la corriente 5 se mezcla con una segunda corriente de reciclado 6 para obtener una corriente de alimentación de hidrocarburos 8. La composición de la corriente de reciclado 2 y la corriente de reciclado 6 son las mismas en el proceso de esta figura. El flujo másico de las corrientes 2 y 6 puede ser diferente de modo que la corriente 2 sea al menos el 5 % en peso de las corrientes combinadas 2 y 6 (corriente 7) y preferentemente entre el 10 y el 30 % en peso de las corrientes combinadas 2 y 6 (corriente 7).

Cuando una nueva alimentación de hidrocarburos contiene muy pocos o ningún compuesto aromático, como por ejemplo una alimentación rica en pentanos, la alimentación nueva puede alimentarse directamente al reactor de lecho compacto 13 a través de la corriente 15.

La corriente de materia prima 8 se eleva de temperatura en un intercambiador de calor indirecto 9 contra la corriente efluente del reactor caliente 10. La corriente de materia prima 8 parcialmente calentada aumenta más en temperatura en el horno 11 antes de alimentarse al reactor de lecho empaquetado 13 que comprende el catalizador de craqueo heterogéneo. El horno 11 puede utilizar, por ejemplo, gas combustible o fueloil como combustible.

El efluente craqueado que se descarga del reactor de lecho compacto 13 en la corriente 10 comprenderá el propileno y etileno deseados, el butileno y una fracción de punto de ebullición más alto que comprende materia prima sin reaccionar y pequeñas cantidades de subproductos aromáticos. El efluente craqueado en la corriente 10 se reduce en temperatura en el intercambiador de calor indirecto 9, los enfriadores de aire 16 y los enfriadores de agua enfriada 17. También son posibles otros métodos de enfriamiento. El propileno en la corriente 19 y opcionalmente otras olefinas inferiores valiosas pueden separarse del efluente craqueado en una sola etapa de separación instantánea 18. Como alternativa, el propileno y otras olefinas pueden separarse del efluente craqueado por medio de una o más columnas de destilación o cualquier otro proceso. suficiente para separar el producto olefínico ligero del efluente craqueado. De la fracción de punto de ebullición más alto restante en la corriente 20, se puede descargar una parte como purga a través de la corriente 21 para evitar la acumulación de materiales inertes en la corriente de reciclado. La fracción de punto de ebullición más alto restante en la corriente 7 puede reciclarse a la unidad de extracción de aromáticos 3 y directamente al reactor de lecho empaquetado 13 como se describió anteriormente.

Un subproducto de la reacción de craqueo es el coque depositado sobre el catalizador de craqueo heterogéneo. Por lo tanto, los lechos empaquetados de catalizadores pueden requerir algún tipo de regeneración para quemar el coque en presencia de oxígeno en CO_2. Un segundo reactor estará en espera para operar cuando el primer reactor requiera regeneración. El reactor recién puesto fuera de servicio será regenerado en preparación para su próximo ciclo cuando el reactor actual requiera regeneración. Por lo tanto, este proceso continuará sin interrupción.

La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Se prepararon dos tamices moleculares MFI, concretamente, un tamiz molecular MFI y un tamiz molecular Fe-MFI que comprende hierro de soporte (Fe). Los tamices se prepararon de la siguiente manera. Se colocaron fluoruro de amonio, bromuro de tetrapropilamonio, nitrato de aluminio y agua en reactores de bomba revestidos de teflón. Para Fe-MFI y Fe/Al-MFI, también se agregó FeCl3. A continuación, se agitaron las mezclas hasta que se disolvieron todos los sólidos. A continuación se añadió Ludox LS-30 a cada mezcla y los reactores se colocaron en un horno a 159,85 °C (433 °K) durante 7 días. Los materiales resultantes se calcinaron en aire a 499,85 (773 °K) durante 3 h después de una rampa de 2 h, también en aire. A continuación, los productos MFI se sometieron a intercambio iónico con nitrato de amonio 1 M, se lavaron con agua desionizada y se secaron durante la noche a 119,85 °C (393 °K). Las muestras de cristal se activaron calcinando en aire a 599,85 °C (873 °K) durante 2 h después de una rampa de 2 h.

Los catalizadores se prepararon mezclando 70 partes de base seca de las muestras de cristal obtenidas con 30 partes de base seca. Se utilizó alúmina Catapal, agua y ácido nítrico (concentración 70 %) como agente peptizante. La pasta se extendió sobre una placa y se secó al aire durante la noche a 119,85 °C (393 °K). Las muestras se calcinaron en aire a 599,85 °C (873 °K) durante 2 h después de una rampa de 2 h. Las muestras se trituraron a formas de tamaño milimétrico y se impregnaron con una solución de fosfato de amonio (2,5 % en peso de P2O5 sobre catalizador) y se secaron durante la noche a 119,85 °C (393 °K). Las muestras se activaron calcinando en aire a 599,85 °C (873 °K) durante 2 h después de una rampa de 2 h.

Ejemplo 2

Se proporcionó un reactor de lecho empaquetado que constaba del catalizador MFI obtenido en el Ejemplo 1. Una nafta que tenía un GC RON de 91,2 con un punto de ebullición del 90 % a 182 °C que constaba de un 35 % en peso de parafinas, 12 % en peso de naftenos, 31 % en peso de olefinas, 22 % en peso de aromáticos, 1,4 % en peso de pentano normal y 10,1 % en peso de isopentano, se alimentó al reactor a 1,4 g/min en 50 ml/min de nitrógeno a 500 °C. La WHSV fue de 57 h-1. La presión en el efluente del reactor era la atmosférica. El efluente craqueado se analizó y los resultados presentados (en porcentajes en peso) se proporcionan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 2 excepto que el catalizador era el catalizador Fe-MFI obtenido en el Ejemplo 1. El efluente craqueado se analizó y los resultados presentados (en porcentajes en peso) se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
H2, metano e hidrocarburos C2 (gas seco) (% en peso en la alimentación)	1,8	1,3
Propileno/(total de hidrocarburos C3) (peso/peso)	0,91	0,95
Butileno/(total de hidrocarburos C4) (peso/peso)	0,89	0,94
GC RON de C5-216 °C	91,2	91,5
Pentano normal (% en peso en la alimentación)	0,8	0,5
Iso-pentano (% en peso en la alimentación)	5,2	2,4
benceno (% en peso en la alimentación)	0,12	0,05

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar propileno a partir de una alimentación de hidrocarburos que comprende pentano, mediante la puesta en contacto de la alimentación de hidrocarburos con un catalizador de craqueo heterogéneo presente en uno o más lechos fijos, obteniendo de este modo un efluente craqueado, en donde el catalizador heterogéneo comprende un componente de matriz y un tamiz molecular modificado que comprende alúmina de soporte y sílice de soporte y en donde el catalizador se puede obtener mediante (i) cristalización de un gel de síntesis que comprende $FeCl_3$ obteniendo de este modo un producto de tamiz molecular que comprende Al, Si y Fe de soporte, (ii) calcinación, (iii) mezclado con la matriz y (iv) calcinado hasta que el tamiz molecular tenga una relación molar entre Fe de soporte y Al de soporte de menos de 0,05,
en donde el propileno se aísla del efluente craqueado.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se introduce fósforo en el catalizador así obtenido para obtener un catalizador de craqueo heterogéneo que comprende entre el 0,5 y el 10 % en peso de P_2O_5, tal impregnación se realiza antes de la etapa de mezclado (iii), durante la etapa (iii) o después de realizar la etapa (iii).

3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el contenido del tamiz molecular modificado en el catalizador heterogéneo está entre el 10 y el 75 % en peso.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la matriz es óxido de aluminio, silicato de alúmina, sílice, fosfato de aluminio, silico aluminofosfato o una combinación de los mismos.

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el tamiz molecular es un tipo MFI, FER o MOR modificados o combinaciones de los mismos, en donde la modificación consiste en que parte de la alúmina de soporte del tamiz molecular de tipo MFI, FER o MOR se sustituye por el metal de soporte.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el tamiz molecular es del tipo MFI.

7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la SAR del tamiz molecular está entre 20 y 300.

8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde, el catalizador heterogéneo comprende entre el 0,5 y el 10 % en peso de P_2O_5, preferentemente entre el 1 y el 5 % en peso.

9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el tamiz molecular está presente en el catalizador heterogéneo como cristales que tienen un tamaño menor de 100 nm, más preferentemente menor de 70 nm y lo más preferentemente menor de 50 nm medido por XRD.

10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la temperatura en el uno o más lechos fijos está entre 300 y 750 °C, más preferente entre 300 y 700 °C, lo más preferente entre 450 y 600 °C y la presión absoluta está adecuadamente entre 0,1 y 10 MPa, más preferente entre 0,1 y 0,5 MPa y en donde la velocidad espacial de peso por hora (WHSV) es superior e incluye 15/hora e incluso más preferentemente superior a 50/hora.

11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde se obtiene una fracción de punto de ebullición más alto cuando se aísla propileno del efluente craqueado y en donde parte o la totalidad de esta fracción de punto de ebullición más alto se recicla al uno o más lechos fijos para ponerse en contacto en mezcla con la alimentación de hidrocarburos con el catalizador de craqueo heterogéneo.

12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la fracción de punto de ebullición más alto se somete primero a una etapa de isomerización antes de reciclarse al uno o más lechos fijos.

13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la alimentación de hidrocarburos se obtiene como el efluente pobre en aromáticos de una etapa de extracción de aromáticos de una materia prima rica en aromáticos.

14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la alimentación de hidrocarburos comprende entre el 1 y el 20 % en peso de olefinas que tienen 4 o más átomos de carbono.

15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la mezcla de hidrocarburos comprende más del 5 % en peso de parafinas que tienen 5 átomos de carbono.

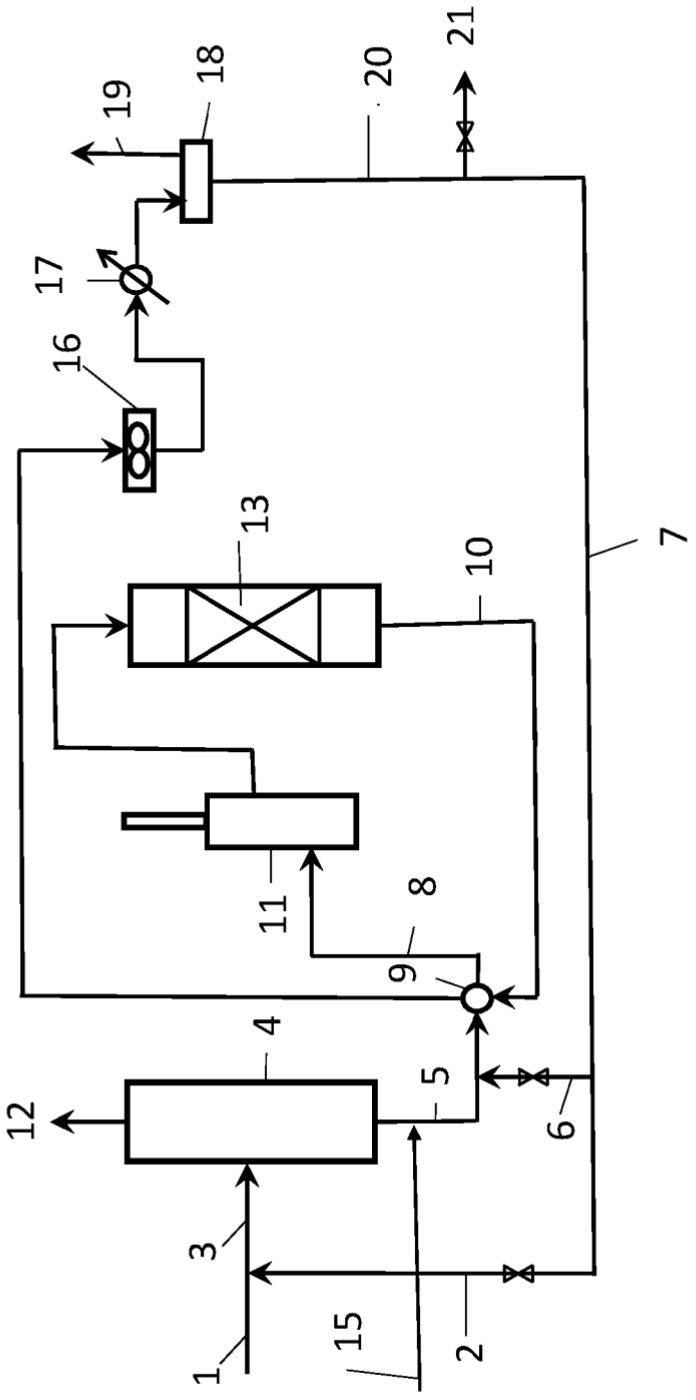

Fig. 1