

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 624**

51 Int. Cl.:

C07C 5/373 (2006.01)

C07C 2/52 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 13/15 (2006.01)

C07C 13/61 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2016 PCT/US2016/056041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17078903**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2016 E 16862673 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3371133**

54 Título: **Proceso y sistema para la producción de ciclopentadieno y/o dicitlopentadieno**

30 Prioridad:

04.11.2015 US 201562250702 P

02.02.2016 EP 16153729

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

13.04.2021

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(100.0%)

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

72 Inventor/es:

IACCINO, LARRY, L. y

LEUNG, KEVIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 818 624 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

Proceso y sistema para la producción de ciclopentadieno y/o diciticlopentadieno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a procesos y sistemas para la producción de C5s cíclicos que incluyen ciclopentadieno y/o diciticlopentadieno. En particular, la presente invención se refiere a procesos y sistemas para la producción de ciclopentadieno y diciticlopentadieno a partir de hidrocarburos C5 acíclicos.

Antecedentes de la invención

10 El ciclopentadieno (CPD) y su dímero diciticlopentadieno (DCPD) son materias primas muy deseadas usadas en la industria química en una amplia gama de productos, tales como materiales poliméricos, resinas de poliéster, cauchos sintéticos, disolventes, combustibles, aditivos para combustibles, etc. En general, el ciclopentadieno se produce como un subproducto menor en los procesos de craqueo con vapor de una alimentación líquida (p.ej., una alimentación de nafta y más pesada). A medida que los procesos de craqueo con vapor pasan a usar una alimentación más ligera (p.ej., alimentación de etano y propano), se produce menos CPD, mientras sigue aumentando la demanda de CPD. El ciclopentano y ciclopenteno también tienen gran valor como disolventes, mientras el ciclopenteno se puede usar como monómero para producir polímeros y como material de partida para otros productos químicos de gran valor.

15 Por lo tanto, existe la necesidad de disponer de una producción de CPD a propósito, es decir, CPD producido como producto principal a partir de una materia prima, en contraposición al CPD producido como subproducto menor. El documento US 5.633.421 describe en general un proceso para la deshidrogenación de parafinas C2-C5 para obtener las olefinas correspondientes. De forma similar, el documento US 2.982.798 describe en general un proceso para la deshidrogenación de hidrocarburos alifáticos que contienen 3 a 6, ambos inclusive, átomos de carbono. Sin embargo, ni el documento US 5.633.421 ni el documento US 2.982.798 describen la producción de CPD a partir de hidrocarburos C5 acíclicos, que son deseables como materia prima debido a que son abundantes y baratos. Los documentos US 4.886.926 A y WO 89/04818 A describen reacciones de deshidrogenación catalítica de moléculas alifáticas C₂ a C₅, que incluyen etano, propano, butano, isobutano, pentano y 2-metilbutano, que tras la deshidrogenación proporcionan etileno, propileno, buteno, isobuteno, penteno e isopenteno, respectivamente. El documento DE 25 35 809 A1 describe un proceso catalítico para convertir un pentano lineal en hidrocarburos C₅ cíclicos, en particular la conversión en ciclopentano, en el que los hidrocarburos C₅ cíclicos resultantes pueden comprender además ciclopentadieno. Además, existen muchos desafíos en el diseño de un proceso de producción de CPD a propósito. Por ejemplo, la reacción que convierte hidrocarburos C₅ en CPD es extremadamente endotérmica, y se favorece mediante una presión baja y una temperatura alta, pero puede darse un craqueo significativo de n-pentano y otros hidrocarburos C₅ a una temperatura relativamente baja (p.ej., 450 °C-500 °C). Otros desafíos incluyen la pérdida de actividad catalítica debido a la coquización durante el proceso de producción, y es necesario un procesamiento adicional para eliminar el coque del catalizador, y la incapacidad de usar un gas que contenga oxígeno para proporcionar directamente un aporte de calor al reactor sin dañar el catalizador.

35 Desde el punto de vista del almacenamiento y el transporte, DCPD es más fácil de manejar que CPD como material de alimentación para las síntesis químicas posteriores. DCPD y CPD son fungibles en muchas aplicaciones. En ciertas aplicaciones, se usa preferiblemente DCPD directamente en lugar de CPD. Para otras aplicaciones en las que se necesita CPD, se puede despolimerizar térmicamente DCPD (es decir, craquear) por medio de una reacción retro-Diels-Alder hasta CPD en el lugar de uso.

40 Los procesos convencionales para la producción de CPD producen en general corriente(s) de hidrocarburos C5 que comprenden CPD a una concentración modesta, diolefinas acíclicas a concentraciones significativas, y monoolefinas. Debido a que muchas de las especies de C5 tienen puntos de ebullición cercanos, forman azeótropos, y son reactivas a las temperaturas de destilación, la recuperación de CPDs a partir de la mezcla de productos mediante una destilación convencional no es viable industrialmente. En los esquemas de recuperación convencionales, se recupera CPD a partir de otros hidrocarburos C5 mediante la utilización de proceso(s) de dimerización que provocan que CPD experimente una reacción de Diels-Alder para producir DCPD, que se puede separar fácilmente de los hidrocarburos C5 mediante destilación convencional. Desafortunadamente, CPD también puede reaccionar con otras diolefinas presentes en la corriente para producir co-dímeros, que contaminan el DCPD. Además, las reacciones que implican oligómeros de orden superior también se dan a temperaturas de moderadas a altas. Estas reacciones secundarias producen co-dímeros indeseables y oligómeros de orden superior, que necesitan más etapas de procesamiento posteriores, tales como craqueo y dimerización repetidas en múltiples etapas, para producir DCPD con la pureza suficiente necesaria para muchas aplicaciones. Tales procesos son caros, de bajo rendimiento, y pueden ser propensos a la formación de incrustaciones. Además, el aire y el oxígeno entran en el reactor de CPD y en los procesos y equipos posteriores, lo que puede ocurrir cuando el primer reactor funciona a una presión por debajo de la atmosférica, lo cual es muy indeseable. Sin embargo, las limitaciones del equilibrio termodinámico inhiben la conversión de los hidrocarburos C5 acíclicos en CPD cuando las presiones parciales de CPD y/o de hidrógeno son elevadas.

Por lo tanto, existe la necesidad de procesos y sistemas para la producción de CPD y/o DCPD que aborden los

desafíos anteriormente descritos.

Sumario de la invención

Se ha descubierto que combinando un proceso de conversión catalítica de hidrocarburo C5 acíclico en el que se favorece la producción de CPD respecto de las diolefinas acíclicas, y un proceso de separación eficaz posterior que minimiza las reacciones de Diels-Alder entre CPD y diolefinas acíclicas, se puede producir CPD con un rendimiento elevado, a partir del cual se puede producir DCPD de pureza elevada. Además, mediante la co-alimentación de un hidrocarburo C1-C4 en el reactor de CPD, se puede incrementar la presión de salida del reactor por encima del nivel atmosférico, y de ese modo se impide la entrada de aire y oxígeno, a la vez que se mantienen presiones parciales razonablemente bajas de CPD y/o hidrógeno. La co-materia prima de hidrocarburos C1-C4 se puede separar de manera ventajosa de la mezcla de productos del reactor y reciclarla en el reactor de CPD.

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ciclopentadieno (CPD) y/o dicitopentadieno (DCPD) que comprende: (I) alimentar una materia prima de C5 que comprende al menos un hidrocarburo C5 acíclico, opcionalmente una co-materia prima de hidrógeno, y una co-materia prima de hidrocarburos ligeros que comprende al menos un hidrocarburo C1-C4 en un primer reactor; (II) poner en contacto el al menos un hidrocarburo C5 acíclico con un catalizador en condiciones de conversión para obtener un efluente de hidrocarburos del primer reactor desde una salida del primer reactor que comprende: componentes de C5 que incluyen CPD y diolefinas acíclicas; componentes ligeros que incluyen hidrógeno e hidrocarburos C1-C4; aromáticos monocíclicos; y aromáticos policíclicos; en el que se proporciona suficiente co-materia prima de hidrocarburos ligeros en la etapa (I), de forma que: (i) la presión absoluta total del efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es $P(\text{fre})$; (ii) la presión parcial total de los hidrocarburos C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es $P(\text{C5})$; (iii) la presión parcial de hidrógeno en el efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es $P(\text{H2})$; $[P(\text{C5}) + P(\text{H2})] \div P(\text{fre}) \leq 0,90$; y (iv) $p(\text{fre})$ es mayor que 100 kilopascales absolutos; y en el que el dicitopentadieno es obtenible a partir de ciclopentadieno por medio de una condensación de Diels-Alder.

La presente descripción también se refiere a un aparato para la producción de CPD y/o DCPD, que comprende: (A) un primer reactor configurado para recibir una materia prima de C5 que comprende al menos un hidrocarburo C5 acíclico, una co-materia prima de hidrocarburos C1-C4, y una co-materia prima de hidrógeno opcional; (B) un catalizador cargado dentro del primer reactor capaz de catalizar la conversión de los hidrocarburos C5 acíclicos en condiciones de conversión para producir un efluente de hidrocarburos del primer reactor que comprende: componentes de C5 que incluyen CPD y diolefinas acíclicas; componentes ligeros que incluyen hidrógeno e hidrocarburos C1-C4; aromáticos monocíclicos; y aromáticos policíclicos; (C) un primer sub-sistema de separación en comunicación fluida con el primer reactor configurado para recibir al menos una porción del efluente de hidrocarburos del primer reactor y para producir (i) una primera fracción rica en C5 que comprende CPD y empobrecida en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4, y (ii) una fracción rica en componentes ligeros que comprende hidrógeno e hidrocarburos C1-C4; (K) un sub-sistema de separación de fracciones ricas en componentes ligeros configurado para separar al menos una porción de la fracción rica en componentes ligeros para producir al menos uno de: (i) una fracción rica en hidrógeno; (ii) una fracción rica en metano; y (iii) una fracción rica en C2-C4 empobrecida en hidrógeno; y (L) un canal de reciclaje de C1-C4 configurado para reciclar al menos una porción de la fracción rica en metano, si se produce a partir de (K), y, opcionalmente, un canal de reciclaje de hidrógeno configurado para reciclar al menos una porción de la fracción rica en hidrógeno, si se produce a partir de (K), al primer reactor.

Descripción breve de los dibujos

La FIG. 1 es una ilustración esquemática de un proceso y sistema ejemplares para la producción de CPD y/o DCPD de la presente invención.

La FIG. 2 es una ilustración esquemática de los detalles del primer sub-sistema de separación de la FIG. 1.

Las FIGs. 3 y 4 son ilustraciones esquemáticas de detalles parciales de dos sub-sistemas ejemplares de separación de fracciones ricas en componentes ligeros en comunicación fluida con el sistema de la FIG. 1.

Descripción detallada de la invención

En la presente descripción, se describe que un proceso comprende al menos una "etapa". Se debería entender que cada etapa es una acción u operación que se puede llevar a cabo una vez o múltiples veces en el proceso, de una manera continua o discontinua. A menos que se especifique al contrario o que el contexto lo indique claramente de otra manera, cada una de las etapas de un proceso se puede llevar a cabo de manera secuencial en el orden en el que se enumeran, con o sin solaparse con otra u otras etapas, o en cualquier otro orden, según sea el caso. Además, una o más o incluso todas las etapas se pueden llevar a cabo simultáneamente con respecto a las mismas o diferentes cargas de material. Por ejemplo, en un proceso continuo, mientras una primera etapa de un proceso se está llevando a cabo con respecto a una materia prima que se acaba de alimentar al comienzo del proceso, se puede llevar a cabo una segunda etapa simultáneamente con respecto a un material intermedio que resulta de tratar las materias primas alimentadas en el proceso en un momento anterior en la primera etapa. Preferiblemente, las etapas se llevan a cabo en el orden descrito.

A menos que se indique de otra manera, se debe entender que todos los números que indican cantidades en la presente descripción están modificados por la expresión "alrededor de" en todos los casos. También se debería entender que los valores numéricos precisos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones constituyen realizaciones específicas. Se ha intentado asegurar la exactitud de los datos en los ejemplos. Sin embargo, se debería entender que cualquier dato medido contiene intrínsecamente un cierto nivel de error debido a la limitación de la técnica y/o al equipo usado para realizar la medida.

Todos los números y referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se basan en la nueva notación tal como se expone en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27 (1985), a menos que se especifique de otra manera.

Definiciones

Para el propósito de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, se definen los siguientes términos.

La expresión "C5 cíclico" o "cC5" incluye, pero sin limitación, ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno, y las mezclas de dos o más de los mismos. La expresión "C₅ cíclico" o "cC₅" también incluye los análogos alquilados de cualquiera de lo anterior, p.ej., metil ciclopentano, metil ciclopenteno, y metil ciclopentadieno. Se debería reconocer, para los fines de la invención, que el ciclopentadieno dimeriza espontáneamente con el tiempo para formar dicitopentadieno por medio de una condensación de Diels-Alder en una diversidad de condiciones, que incluyen la temperatura y presión ambientales.

El término "acíclico" incluye, pero sin limitación, moléculas saturadas y no saturadas lineales y ramificadas.

El término "alquilo" incluye grupos hidrocarbilo saturados, que pueden ser lineales, ramificados, cíclicos, o una combinación de cíclicos, lineales y/o lineales ramificados.

El término "aromático" significa un hidrocarbilo cíclico plano con enlaces dobles conjugados, tal como benceno. Tal como se usa en la presente memoria, el término aromático abarca los compuestos que contienen uno o más anillos aromáticos, que incluyen, pero sin limitación, benceno, tolueno y xileno y moléculas aromáticas polinucleares (PNAs) que incluyen, pero sin limitación, naftaleno, antraceno, criseno, y sus versiones alquiladas. La expresión "moléculas aromáticas C6+" incluye los compuestos basados en un anillo aromático que tienen seis o más átomos en el anillo, que incluyen, pero sin limitación, benceno, tolueno y xileno y moléculas aromáticas polinucleares (PNAs) que incluyen, pero sin limitación, naftaleno, antraceno, criseno, y sus versiones alquiladas.

El término "BTX" incluye, pero sin limitación, una mezcla de benceno, tolueno, y xileno (orto y/o meta y/o para).

Tal como se usa en la presente memoria, el término "rico", cuando se usa para describir un componente en una mezcla o corriente determinada producida a partir de una mezcla o corriente predecesora, significa que el componente está presente a una concentración significativa en la mezcla o corriente determinada, que es mayor que su concentración en la mezcla o corriente predecesora. Por tanto, una fracción rica en C5 producida a partir de una corriente predecesora es una fracción que comprende hidrocarburos C5 a una concentración significativa que es mayor que la concentración de hidrocarburos C5 en la corriente predecesora.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "empobrecido", cuando se usa para describir un componente de una mezcla o corriente determinada producida a partir de una mezcla o corriente predecesora, significa que el componente está presente a una concentración (que puede ser insignificante) en la mezcla o corriente determinada que es inferior a su concentración en la mezcla o corriente predecesora. Por tanto, la fracción empobrecida en hidrógeno producida a partir de una corriente predecesora es una fracción que comprende hidrógeno a una concentración (que puede ser insignificante) que es inferior a la concentración de hidrógeno en la corriente predecesora.

Tal como se usa en la presente memoria, "%p" significa porcentaje en peso, "%vol" significa porcentaje en volumen, y "%mol" significa porcentaje en moles. Todos los intervalos expresados en la presente memoria deberían incluir ambos extremos como dos realizaciones específicas, a menos que se especifique o se indique al contrario.

Una "corriente superior", tal como se usa en la presente memoria, puede estar en la parte superior o en el lateral de un recipiente tal como una columna de fraccionamiento o un reactor, con o sin una corriente adicional por encima de ella. Preferiblemente, una corriente superior se extrae en una ubicación próxima a la parte superior de la columna. Preferiblemente, una corriente superior se extrae en una ubicación por encima de al menos una alimentación. Una "corriente inferior", tal como se usa en la presente memoria, está en una ubicación inferior a la corriente superior, que puede estar en el fondo o el lateral de un recipiente, y si está en el lateral, con o sin una corriente adicional por debajo de ella. Preferiblemente, una corriente inferior se extrae en una ubicación próxima al fondo de la columna. Preferiblemente, una corriente inferior se extrae en una ubicación por debajo de al menos una alimentación. Tal como se usa en la presente memoria, una "corriente media" es una corriente entre una corriente superior y una corriente inferior.

La expresión "hidrocarburos ligeros" significa hidrocarburos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono en sus estructuras moleculares. La expresión "componentes ligeros" significa hidrógeno e hidrocarburos que comprenden de

1 a 4 átomos de carbono en sus estructuras moleculares. El término "hidrógeno" significa H₂ molecular.

La expresión "punto de ebullición normal" significa el punto de ebullición a una presión de 101 kilopascales. Los términos "vapor" y "gas" son ambos inclusivos para significar una fase que es completamente vapor, completamente gas y las mezclas de gas y vapor.

- 5 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "básicamente exento de" significa que comprende a una concentración no mayor del 1 %p, p.ej., ≤ 0,8 %p, ≤ 0,6 %p, ≤ 0,5 %p, ≤ 0,1 %p, ≤ 0,01 %p, o incluso ≤ 0,001 %p.

El término "mogas" significa una mezcla de compuestos orgánicos adecuada como combustible para el uso en un motor de combustión interna de gasolina.

- 10 El término "coque" incluye, pero sin limitación, un hidrocarburo de bajo contenido de hidrógeno que se adsorbe en la composición catalítica.

El término "C_n" significa hidrocarburo(s) que tiene(n) n átomo(s) de carbono por molécula, en el que n es un número entero positivo. Así, una materia prima de hidrocarburo C₅, por lo tanto, comprende uno o más hidrocarburos, saturados o insaturados, que tienen 5 átomos de carbono por molécula, tales como n-pentano, 2-metil-butano, 2,2-dimetilpentano, 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-2-buteno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno, ciclopentano, y ciclopenteno.

15

El término "C_n+" significa hidrocarburo(s) que tiene(n) al menos n átomo(s) de carbono por molécula.

El término "C_n-" significa hidrocarburo(s) que tiene(n) no más de n átomo(s) de carbono por molécula.

- 20 El término "hidrocarburo" significa una clase de compuestos que contienen hidrógeno unido a carbono, y abarca (i) los compuestos de hidrocarburos saturados, (ii) los compuestos de hidrocarburos insaturados, y (iii) las mezclas de compuestos de hidrocarburos (saturados y/o insaturados), que incluyen las mezclas de compuestos de hidrocarburos que tienen diferentes valores de n.

La expresión "materia prima de C₅" incluye una materia prima que contiene n-pentano, tal como una materia prima que es principalmente pentano normal (n-pentano) y/o isopentano (también denominado metilbutano), con fracciones menores de ciclopentano y/o neopentano (también denominado 2,2-dimetilpropano).

- 25 La expresión "aromáticos monocíclicos" significa compuestos aromáticos que tienen un anillo de benceno en las estructuras moleculares de los mismos, e incluye las versiones alquiladas de los mismos, tales como tolueno, xilenos, y etilbenceno.

La expresión "aromáticos policíclicos" significa compuestos aromáticos que tienen dos o más anillos aromáticos en las estructuras moleculares de los mismos, e incluye las versiones alquiladas de los mismos.

- 30 La expresión "metal del Grupo 10" significa un elemento del Grupo 10 de la Tabla Periódica, e incluye Ni, Pd, y Pt.

La expresión "metal alcalino del Grupo 1" significa un elemento del Grupo 1 de la Tabla Periódica e incluye, pero sin limitación, Li, Na, K, Rb, Cs, y una mezcla de dos o más de los mismos, y excluye el hidrógeno.

La expresión "metal alcalinotérreo del Grupo 2" significa un elemento del Grupo 2 de la Tabla Periódica e incluye, pero sin limitación, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y una mezcla de dos o más de los mismos.

- 35 La expresión "metal del Grupo 11" significa un elemento del Grupo 11 de la Tabla Periódica e incluye, pero sin limitación, Cu, Ag, Au, y una mezcla de dos o más de los mismos.

La expresión "índice de restricción" se define en los documentos US 3.972.832 y US 4.016.218.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "tamiz molecular de la familia MCM-22" (o "material de la familia MCM-22" o "material de la familia MCM-22" o "zeolita de la familia MCM-22") incluye uno o más de:

- 40 tamices moleculares hechos de una celda unitaria como bloque de construcción cristalino de primer grado habitual, cuya celda unitaria tiene la topología estructural MWW. (Una celda unitaria es una distribución espacial de átomos que si se repite en el espacio tridimensional describe la estructura cristalina. Tales estructuras cristalinas se discuten en el "Atlas of Zeolite Framework Types", quinta edición, 2001);

- 45 tamices moleculares hechos de un bloque de construcción de segundo grado habitual, que son una repetición bidimensional de tales celdas unitarias de topología estructural MWW, que forman una monocapa de un grosor de una celda unitaria, preferiblemente un grosor de celda unitaria c;

- 50 tamices moleculares hechos de bloques de construcción de segundo grado habituales, que son capas de un grosor de una o más de una celda unitaria, en los que la capa de un grosor de más de una celda unitaria se hace apilando, empaquetando, o uniendo al menos dos monocapas de un grosor de una celda unitaria. El apilamiento de tales bloques de construcción de segundo grado puede ser de una manera regular, una manera irregular, una manera aleatoria, o

cualquier combinación de las mismas; y

tamices moleculares hechos mediante cualquier combinación bidimensional o tridimensional regular o aleatoria de celdas unitarias que tengan la topología estructural MWW.

5 La familia MCM-22 incluye los tamices moleculares que tienen un patrón de difracción de rayos X que incluye máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstroms. Los datos de difracción de rayos X usados para caracterizar el material se obtienen mediante técnicas habituales con el uso del doblete K-alfa de cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y un ordenador asociado como sistema de recogida.

10 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "tamiz molecular" se usa de manera equivalente a la expresión "material cristalino microporoso".

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "selectividad de carbono" significa los moles de carbono en el C5 cíclico, CPD, C1, y C2-4 respectivo formado dividido por los moles totales de carbono en la materia prima de C5 convertida. La expresión "selectividad de carbono hacia C5 cíclico de al menos un 30%" significa que se forman 30 moles de carbono en el C5 cíclico por 100 moles de carbono en la materia prima de C5 (tal como n-pentano) convertida.

15 Tal como se usa en la presente memoria, el término "conversión" significa los moles de carbono en el/los hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) que se convierten en un producto. La expresión "conversión de al menos un 70% de dicho(s) hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) en un producto" significa que al menos un 70% de los moles de dicho(s) hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) se convirtieron en un producto.

20 Tal como se usa en la presente memoria, el término "ferrosilicato" significa una estructura cristalina microporosa que contiene hierro en la estructura y/o en el sistema de canales.

La expresión "naftaleno(s) alquilados" incluye monoalquil, dialquil, trialquil, y tetraalquil naftalenos.

La Materia Prima

25 Una materia prima de C5 que comprende hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) útil en la presente memoria es obtenible a partir de petróleo crudo o condensado de gas natural, puede incluir C5 virgen, y puede incluir C5 craqueado (en diversos grados de insaturación: alquenos, dialquenos, alquinos) producido mediante refinado y procesos químicos, tales como craqueo catalítico fluido (FCC), reformado, hidrocrqueo, hidrotreatmento, coquización, y craqueo con vapor.

30 En una o más realizaciones, la materia prima de C5 útil en el proceso de esta invención comprende pentano, penteno, pentadieno, y mezclas de dos o más de los mismos. Preferiblemente, en una o más realizaciones, la materia prima de C5 comprende al menos alrededor del 50 %p, o 60 %p, o 75 %p, o 90 %p de hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) saturado(s), idealmente n-pentano, o en el intervalo de alrededor del 50 %p a alrededor del 100 %p de hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) saturado(s), idealmente n-pentano. Preferiblemente, 2-metilbutano está presente a menos del 10 %p.

La materia prima de C5 opcionalmente no comprende compuestos aromáticos de C6, tales como benceno. Preferiblemente, los compuestos aromáticos de C6 están presentes a menos del 5 %p, o menos del 1 %p, o menos del 0,01 %p, o incluso al 0 %p.

35 La materia prima de C5 opcionalmente no comprende tolueno y/o uno o más de los xilenos (orto, meta y para). Preferiblemente, el tolueno y los xilenos (orto, meta y para) están presentes en la materia prima de C5 a menos del 5 %p, preferiblemente menos del 1 %p, preferiblemente están presentes a menos del 0,01 %p, preferiblemente al 0 %p.

40 La materia prima de C5 opcionalmente no comprende compuestos aromáticos de C6+, y preferiblemente los compuestos aromáticos de C6+ están presentes a menos del 5 %p, preferiblemente menos del 1 %p, preferiblemente están presentes a menos del 0,01 %p, preferiblemente al 0 %p.

La materia prima de C5 opcionalmente no comprende compuestos de C6+, y preferiblemente los compuestos de C6+ están presentes a menos del 5 %p, preferiblemente menos del 1 %p, preferiblemente están presentes a menos del 0,01 %p, preferiblemente al 0 %p, preferiblemente cualquier compuesto aromático de C6+ está presente a menos del 5 %p, preferiblemente menos del 1 %p, preferiblemente está presente a menos del 0,01 %p, preferiblemente al 0 %p.

45 En la presente invención, el/los hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) contenido(s) en la materia prima de C5 se alimenta(n) en un primer reactor cargado con un catalizador, en el que los hidrocarburos C5 acíclicos se ponen en contacto con el catalizador en condiciones de conversión, con lo cual al menos una porción de las moléculas de el/los hidrocarburo(s) C5 acíclico(s) se convierten en moléculas de CPD, y un producto de reacción que contiene CPD y, opcionalmente, otros hidrocarburos cíclicos (p.ej., hidrocarburos C5 cíclicos tales como ciclopentano y ciclopenteno)

50 salen del primer reactor como un efluente de hidrocarburos del primer reactor.

Preferiblemente, una co-materia prima de hidrógeno que comprende hidrógeno y, opcionalmente, hidrocarburos ligeros, tales como hidrocarburos C1-C4, también se alimenta en el primer reactor. Preferiblemente, al menos una porción de la co-materia prima de hidrógeno se mezcla con la materia prima de C5 antes de alimentarla en el primer

reactor. La presencia de hidrógeno en la mezcla de alimentación en la ubicación de entrada, donde la alimentación entra en contacto primero con el catalizador, previene o reduce la formación de coque sobre las partículas de catalizador.

5 En el proceso de la presente invención, también se co-alimenta un hidrocarburo C1-C4 en el primer reactor. Mediante la co-alimentación del hidrocarburo C1-C4 en el reactor de CPD, se puede alcanzar (i) una presión total del efluente de hidrocarburos del primer reactor que sale por la salida del reactor de CPD a un nivel mayor que la presión atmosférica, y de ese modo se minimiza la entrada de aire/oxígeno en el reactor de CPD y en los sistemas de separación posteriores; y (ii) una presión parcial relativamente baja de hidrógeno y/o CPD en el efluente de hidrocarburos del primer reactor, lo que posibilita una conversión elevada de los hidrocarburos C5 acíclicos en CPD. Se sabe que CPD puede reaccionar con el oxígeno para formar especies inestables en el sistema. Además, debido a que la conversión total de los hidrocarburos C5 acíclicos en CPD e hidrógeno da como resultado un incremento de volumen sustancial (suponiendo una presión total constante del sistema), una presión parcial baja de CPD y/o una presión parcial baja de hidrógeno en la mezcla de reacción favorece la conversión de C5 acíclico en CPD.

15 El hidrocarburo C1-C4 puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado, un único material relativamente puro, o una mezcla. Los ejemplos no limitantes de la co-materia prima de hidrocarburos C1-C4 útil también incluyen: metano, etano, etileno, propano, propeno, butano, 2-metilpropano, y las mezclas de los mismos. Preferiblemente, la co-materia prima de hidrocarburos C1-C4 comprende metano a una concentración de al menos Cc1 %mol, donde Cc1 puede ser 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, o 99, respecto de la cantidad total del hidrocarburo C1-C4 alimentado en el primer reactor; de manera alternativa, se puede usar la co-materia prima de hidrocarburos C1-C4 que comprende etano a una concentración de al menos Cc2 %mol, donde Cc2 puede ser 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, o 99, respecto de la cantidad total del hidrocarburo C1-C4 alimentado en el primer reactor. Se prefiere metano debido a su menor reactividad en las condiciones de reacción; se prefiere etano debido a su mayor punto de ebullición, y por tanto menor coste de separación/reciclaje. La co-materia prima de C1-C4 se puede separar de la mezcla de productos producida a partir del reactor de CPD y después reciclarla en el reactor de CPD. Alternativamente o además, la materia prima de hidrocarburos C1-C4 se puede obtener a partir de otras fuentes, tal como a partir de gas natural o de procesos de refinería o procesos químicos tales como hidrocrackeo, craqueo catalítico fluido, coquización, y/o craqueo con vapor; el hidrocarburo C1-C4 obtenido a partir de estas fuentes puede requerir un tratamiento (p.ej., lavado cáustico, lavado con aminas, lavado con agua, lecho adsorbente) para eliminar las especies distintas de hidrocarburos (p.ej., especies que contienen O, N, S, P, As, Hg) que podrían afectar de manera adversa al catalizador usado para la conversión de los hidrocarburos C5 acíclicos en CPD.

La composición catalítica, que se describe con más detalle más adelante, puede comprender un metalosilicato cristalino microporoso, preferiblemente que tiene un índice de restricción en el intervalo de menos de 12, un metal del Grupo 10 en combinación con un metal alcalino del Grupo 1 y/o un metal alcalinotérreo del Grupo 2; y, opcionalmente, un metal del Grupo 11. El catalizador se puede producir usando un método descrito con más detalle más adelante.

35 El primer reactor puede ser un reactor de flujo pistón u otras configuraciones de reactor. El catalizador se puede cargar en forma de un lecho fijo, un fluido de partículas de catalizador. Tal como se usa en la presente memoria, el término "reactor" se refiere a cualquier recipiente(s) en el/los que se da una reacción química. El reactor incluye tanto reactores diferentes, como zonas de reacción dentro de un único aparato reactor, y, según sea aplicable, 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, la persona de experiencia habitual en la técnica reconocerá fácilmente que tal referencia incluye dos reactores, así como un único reactor que tiene una primera y segunda zonas de reacción. De forma similar, se reconocerá que un efluente de hidrocarburos del primer reactor y un efluente del segundo reactor incluyen el efluente de la primera zona de reacción y de la segunda zona de reacción de un único reactor, respectivamente.

45 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión reactor de "lecho móvil" se refiere a una zona o recipiente en el que se ponen en contacto sólidos (p.ej., partículas de catalizador) y flujos de gas, de forma que la velocidad superficial del gas (U) está por debajo de la velocidad necesaria para el transporte neumático en fase diluida de las partículas sólidas para mantener un lecho de sólidos con una fracción vacía por debajo del 95%. En un reactor de lecho móvil, los sólidos (p.ej., el material catalítico) pueden desplazarse lentamente a través del reactor, y se puede retirar del fondo del reactor y añadirlo a la parte superior del reactor. Un reactor de lecho móvil puede funcionar bajo varios regímenes de flujo, que incluyen el régimen de lecho empaquetado en reposo o móvil ($U < U_{mf}$), régimen de burbujeo ($U_{mf} < U < U_{mb}$), régimen de formación de burbujas de gran tamaño ($U_{mb} < U < U_c$), régimen de fluidización de transición y turbulenta ($U_c < U < U_{tr}$), y régimen de fluidización rápida ($U > U_{tr}$), donde U_{mf} es la velocidad de fluidización mínima, U_{mb} es la velocidad de burbujeo mínima, U_c es la velocidad a la que la fluctuación de presión alcanza el máximo, y U_{tr} es la velocidad de transporte. Estos regímenes de fluidización diferentes se han descrito, por ejemplo, en Kunii, D., Levenspiel, O., capítulo 3 de *Fluidization Engineering*, 2ª edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991 y Walas, S. M., capítulo 6 de *Chemical Process Equipment*, 2ª edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010.

60 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión reactor de "lecho en reposo" se refiere a una zona o recipiente donde las partículas se ponen en contacto con flujos de gas de forma que la velocidad superficial del gas (U) está por debajo de la velocidad mínima necesaria para fluidizar las partículas sólidas (p.ej., las partículas de catalizador), la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}), $U < U_{mf}$, en al menos una porción de la zona de reacción, y/o que funciona a una

velocidad mayor que la velocidad mínima de fluidización a la vez que se mantiene un gradiente en una propiedad del gas y/o sólido (tal como la temperatura, la composición del gas o sólido, etc.) de manera axial hacia arriba en el lecho del reactor usando componentes internos del reactor para minimizar la retromezcla de gas-sólido. La descripción de la velocidad mínima de fluidización se proporciona, por ejemplo, en Kunii, D., Levenspiel, O., capítulo 3 de *Fluidization Engineering*, 2ª edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991 y Walas, S. M., capítulo 6 de *Chemical Process Equipment*, 2ª edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010. Un reactor de lecho en reposo puede ser un "reactor de lecho en reposo circulante", que se refiere a un lecho en reposo con un movimiento de sólidos (p.ej., material catalítico) a través del reactor y al menos una recirculación parcial de los sólidos (p.ej., material catalítico). Por ejemplo, los sólidos (p.ej., el material catalítico) se pueden haber retirado del reactor, regenerado, recalentado y/o separado de la corriente de producto, y después devuelto de nuevo al reactor.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión reactor de "lecho fluidizado" se refiere a una zona o recipiente en el que se ponen en contacto sólidos (p.ej., partículas de catalizador) y flujos de gas, de forma que la velocidad superficial del gas (U) es suficiente para fluidizar las partículas sólidas (es decir, está por encima de la velocidad mínima de fluidización U_{mf}) y está por debajo de la velocidad necesaria para el transporte neumático en fase diluida de las partículas sólidas para mantener un lecho de sólidos con una fracción vacía por debajo del 95%. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "lechos fluidos en cascada" significa una disposición en serie de lechos fluidos individuales, de forma que puede haber un gradiente en una propiedad del gas y/o sólido (tal como la temperatura, la composición del gas o sólido, la presión, etc.) a medida que el sólido o el gas pasa en cascada de un lecho fluido a otro. La descripción de la velocidad mínima de fluidización se proporciona, por ejemplo, en Kunii, D., Levenspiel, O., capítulo 3 de *Fluidization Engineering*, 2ª edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991 y Walas, S. M., capítulo 6 de *Chemical Process Equipment*, 2ª edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010. Un reactor de lecho fluidizado puede ser un reactor de lecho fluidizado móvil, tal como un "reactor de lecho fluidizado circulante", que se refiere a un lecho fluidizado con un movimiento de sólidos (p.ej., material catalítico) a través del reactor y al menos una recirculación parcial de los sólidos (p.ej., material catalítico). Por ejemplo, los sólidos (p.ej., el material catalítico) se pueden haber retirado del reactor, regenerado, recalentado y/o separado de la corriente de producto, y después devuelto de nuevo al reactor.

Tal como se usa en la presente memoria, el término reactor "de flujo ascendente" (también conocido como reactor de transporte) se refiere a una zona o recipiente (tal como una tubería cilíndrica vertical) usada para el transporte neto hacia arriba de sólidos (p.ej., partículas de catalizador) en regímenes de fluidización rápida o de fluidización con transporte neumático. Los regímenes de fluidización rápida y de fluidización con transporte neumático se caracterizan por velocidades superficiales de gas (U) mayores que la velocidad de transporte (U_{tr}). Los regímenes de fluidización rápida y de fluidización con transporte neumático también se describen en Kunii, D., Levenspiel, O., capítulo 3 de *Fluidization Engineering*, 2ª edición, Butterworth-Heinemann, Boston, 1991 y Walas, S. M., capítulo 6 de *Chemical Process Equipment*, 2ª edición revisada, Butterworth-Heinemann, Boston, 2010. Un reactor de lecho fluidizado, tal como un reactor de lecho fluidizado circulante, se puede hacer funcionar como un reactor de flujo ascendente.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "co-corriente" se refiere a un flujo de dos corrientes (p.ej., corriente (a), corriente (b)) sustancialmente en la misma dirección. Por ejemplo, si la corriente (a) fluye desde una porción superior hasta una porción inferior de al menos una zona de reacción y la corriente (b) fluye desde una porción superior hasta una porción inferior de al menos una zona de reacción, el flujo de la corriente (a) se consideraría co-corriente respecto del flujo de la corriente (b). A una escala menor dentro de la zona de reacción, puede haber regiones donde el flujo no pueda ser co-corriente.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "contra-corriente" se refiere a un flujo de dos corrientes (p.ej., corriente (a), corriente (b)) sustancialmente en direcciones opuestas. Por ejemplo, si la corriente (a) fluye desde una porción superior hasta una porción inferior de al menos una zona de reacción y la corriente (b) fluye desde una porción inferior hasta una porción superior de al menos una zona de reacción, el flujo de la corriente (a) se consideraría contra-corriente respecto del flujo de la corriente (b). A una escala menor dentro de la zona de reacción, puede haber regiones donde el flujo no pueda ser contra-corriente.

Proceso de Conversión de C5 Acíclico

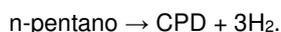
El proceso para la conversión de un hidrocarburo C5 acíclico en un producto que comprende compuestos de C5 cíclicos comprende poner en contacto la materia prima de C5 y, opcionalmente, hidrógeno en condiciones de conversión de C5 acíclico en presencia de una o más composiciones catalíticas, que incluyen, pero sin limitación, las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria, para formar dicho producto. El producto del proceso para la conversión de una materia prima de C5 acíclico comprende compuestos de C5 cíclicos. Los compuestos de C5 cíclicos pueden comprender uno o más de ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno, e incluyen las mezclas de los mismos.

En una o más realizaciones, las condiciones de conversión de C5 acíclico incluyen al menos una temperatura, una presión parcial, y una velocidad espacial másica por hora (WHSV). La temperatura está en el intervalo de alrededor de 400 °C a alrededor de 700 °C, o en el intervalo de alrededor de 450 °C a alrededor de 650 °C, preferiblemente, en el intervalo de alrededor de 500 °C a alrededor de 600 °C. La presión parcial está en el intervalo de alrededor de 3 a alrededor de 100 psi (21 a 689 kilopascales), o en el intervalo de alrededor de 3 a alrededor de 50 psi (21 a 345

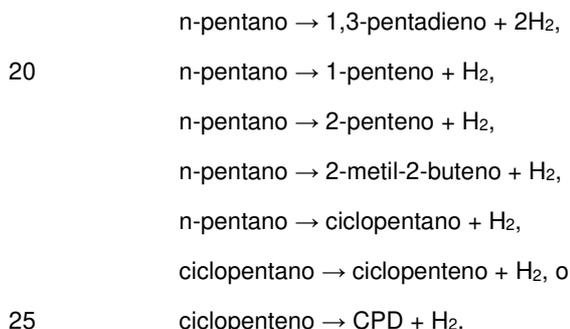
5 kilopascales), preferiblemente, en el intervalo de alrededor de 3 a alrededor de 20 psi (21 a 138 kilopascales). La velocidad espacial másica por hora está en el intervalo de alrededor de 1 a alrededor de 50 hr⁻¹, o en el intervalo de alrededor de 1 a alrededor de 20 hr⁻¹. Tales condiciones incluyen una proporción molar de la co-alimentación de hidrógeno opcional respecto del hidrocarburo C5 acíclico en el intervalo de alrededor de 0 a 3, o en el intervalo de alrededor de 0,5 a alrededor de 2. Tales condiciones también pueden incluir co-alimentar hidrocarburos C1-C4 con la alimentación de C5 acíclico.

10 En una o más realizaciones, esta invención se refiere a un proceso para la conversión de n-pentano en ciclopentadieno que comprende las etapas de poner en contacto n-pentano y, opcionalmente, hidrógeno (si está presente, en general H₂ está presente a una proporción molar de hidrógeno respecto de n-pentano de 0,01 a 3,0) con una o más composiciones catalíticas, que incluyen, pero sin limitación, las composiciones catalíticas descritas en la presente memoria, para formar ciclopentadieno a una temperatura de 400 °C a 700 °C, una presión parcial de 3 a alrededor de 100 psia (21 a 689 kPa absolutos) y una velocidad espacial másica por hora de 1 a alrededor de 50 hr⁻¹.

15 En presencia del catalizador, pueden tener lugar varias reacciones secundarias deseadas e indeseadas. El efecto neto de las reacciones es la producción de hidrógeno y el incremento del volumen total (suponiendo una presión total constante). Una reacción global especialmente deseada (es decir, no se muestran las etapas de reacción intermedias) es:



Las reacciones globales adicionales incluyen, pero sin limitación:



30 Los fluidos dentro del primer reactor están básicamente en fase gaseosa. En la salida del primer reactor, se obtiene un efluente de hidrocarburos del primer reactor, preferiblemente en fase gaseosa. El efluente de hidrocarburos del primer reactor puede comprender una mezcla de los siguientes hidrocarburos, entre otros: componentes pesados que comprenden más de 8 átomos de carbono, tales como aromáticos policíclicos; hidrocarburos C8, C7, y C6 tales como aromáticos monocíclicos; CPD (el producto deseado); materia prima de C5 sin reaccionar, tal como n-pentano; subproductos de C5 tales como pentenos (1-penteno, 2-penteno, p.ej.), pentadienos (1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, p.ej.), ciclopentano, ciclopenteno, 2-metilbutano, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,2-dimetilpropano, y similares; subproductos de C4 tales como butano, 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, 2-metilpropano, 2-metil-1-propeno, y similares; subproductos de C3 tales como propano, propeno, y similares; subproductos de C2 tales como etano y eteno, metano, e hidrógeno.

35 El efluente de hidrocarburos del primer reactor puede comprender CPD a una concentración de C(CPD)1 %p, respecto del peso total de los hidrocarburos C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor; y $a_1 \leq \text{C(CPD)}1 \leq a_2$, donde a_1 y a_2 pueden ser, independientemente, 15, 16, 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 35, 36, 38, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, o 85, con tal de que $a_1 < a_2$.

40 El efluente de hidrocarburos del primer reactor puede comprender diolefinas acíclicas a una concentración total de C(ADO)1 %p, respecto del peso total de los hidrocarburos C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor; y $b_1 \leq \text{C(ADO)}1 \leq b_2$, donde b_1 y b_2 pueden ser, independientemente, 20, 18, 16, 15, 14, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2, 1, o 0,5, con tal de que $b_1 < b_2$. Preferiblemente, $0,5 \leq \text{C(ADO)}1 \leq 10$. Preferiblemente, las diolefinas acíclicas comprenden 1,3-pentadieno a una concentración de C(PTD)1 %p, respecto del peso total de los componentes de C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor; y $c_1 \leq \text{C(PTD)}1 \leq c_2$, donde c_1 y c_2 pueden ser, independientemente, 20, 18, 16, 15, 14, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,5, o 0,3, con tal de que $c_1 < c_2$.

50 Como resultado del uso del catalizador y la elección de las condiciones de reacción en el primer reactor, se puede alcanzar una proporción molar elevada de CPD respecto de las diolefinas acíclicas en el efluente de hidrocarburos del primer reactor, de forma que $\text{C(CPD)}1/\text{C(ADO)}1 \geq 1,5$, preferiblemente 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,5, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,5, 3,6, 3,8, 4,0, 5,0, 6,0, 8,0, 10, 12, 14, 15, 16, 18, o 20. La proporción elevada de $\text{C(CPD)}1/\text{C(ADO)}1$ reduce significativamente la pérdida de CPD como resultado de las reacciones de Diels-Alder entre CPD y los dienos acíclicos en las etapas de procesamiento posteriores, y, por lo tanto, permite que los procesos de la presente invención alcancen un rendimiento elevado de DCPD y una pureza elevada de DCPD para las fracciones de DCPD producidas posteriormente.

De manera deseable, la presión absoluta total y la temperatura del efluente de hidrocarburos del primer reactor se deberían mantener a niveles tales que se evite sustancialmente la dimerización de CPD para formar DCPD, y se inhiban sustancialmente las reacciones de Diels-Alder entre CPD y los dienos acíclicos.

5 Como resultado de la co-alimentación de hidrocarburo(s) C1-C4 en el primer reactor, la presión absoluta total del efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida del primer reactor (P(fre)) es de manera ventajosa de al menos P(fre)100 kilopascales absolutos, donde P(fre)1 puede ser 101, 102, 103, 104, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 150, 160, 180, 200, 250, o incluso 300. Preferiblemente, $P(\text{fre}) \geq 110$. La presión parcial total de los hidrocarburos C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es P(C5), y la presión parcial de hidrógeno en el efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es P(H2). Como resultado de la co-alimentación de hidrocarburo(s) C1-10 C4, lo siguiente se satisface de manera ventajosa:

$$R1 \leq [P(C5) + P(H2)] \div P(\text{fre}) \leq R2,$$

donde R1 y R2 pueden ser, independientemente, 0,90, 0,85, 0,80, 0,75, 0,70, 0,65, 0,60, 0,55, 0,50, 0,45, 0,40, 0,35, 0,30, 0,25, 0,20, 0,15, o 0,10, con tal de que $R1 < R2$. Preferiblemente, R1 es 0,40, y R2 es 0,90. Preferiblemente, la suma total de P(C5) y P(H2) está en un intervalo de P(C5H2)1 kilopascales absolutos a P(C5H2)2 kilopascales absolutos, donde P(C5H2)1 y P(C5H2)2 pueden ser, independientemente, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, o 95. Preferiblemente, $P(C5H1)2 \leq 70$.

Composición Catalítica

Las composiciones catalíticas útiles en la presente memoria incluyen metalosilicatos cristalinos microporosos, tales como aluminosilicatos cristalinos, ferrosilicatos cristalinos, o silicatos cristalinos que contienen otros metales (tales como aquellos en los que el metal o el compuesto que contiene el metal están dispersados en la estructura cristalina del silicato, y pueden o no ser parte de la estructura cristalina). Los tipos estructurales de los metalosilicatos cristalinos microporosos útiles como composiciones catalíticas en la presente memoria incluyen, pero sin limitación, MWW, MFI, LTL, MOR, BEA, TON, MTW, MTT, FER, MRE, MFS, MEL, DDR, EUO, y FAU.

25 En particular, los metalosilicatos microporosos adecuados para el uso en la presente memoria incluyen los de tipo estructural MWW, MFI, LTL, MOR, BEA, TON, MTW, MTT, FER, MRE, MFS, MEL, DDR, EUO, y FAU, en los que se incorporan 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) en la estructura cristalina durante la síntesis, o se impregnan tras la cristalización. Se reconoce que un metalosilicato puede tener presentes uno o más metales y, por ejemplo, un material se puede denominar ferrosilicato, pero todavía contendrá muy probablemente pequeñas cantidades de aluminio.

30 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 la presente memoria tienen un índice de restricción de menos de 12, tal como 1 a 12, alternativamente 3 a 12, e incluyen, pero sin limitación, 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. En una realización preferida, el aluminosilicato cristalino microporoso tiene un índice de restricción de alrededor de 3 a alrededor de 12, y es ZSM-5.

35 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, y ZSM-57 se describe en el documento US 4.873.067. ZSM-58 se describe en el documento US 4.698.217. El índice de restricción y un método para su determinación se describen en el documento US 4.016.218.

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.

45 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 a incluir 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), las cuales también son adecuadas para el uso como tamiz molecular de la familia MCM-22.

En una o más realizaciones, el metalosilicato cristalino microporoso tiene una proporción molar Si/M mayor de alrededor de 3, o mayor de alrededor de 25, o mayor de alrededor de 50, o mayor de alrededor de 100, o mayor de 400, o en el intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 2.000, o de alrededor de 100 a alrededor de 1.500, o de alrededor de 50 a 2.000, o de alrededor de 50 a 1.200.

55 En una o más realizaciones, el aluminosilicato cristalino microporoso tiene una proporción molar SiO₂/Al₂O₃ mayor de alrededor de 3, o mayor de alrededor de 25, o mayor de alrededor de 50, o mayor de alrededor de 100, o mayor

de alrededor de 400, o en el intervalo de alrededor de 100 a alrededor de 400, o de alrededor de 100 a alrededor de 500, o de alrededor de 25 a alrededor de 2.000, o de alrededor de 50 a alrededor de 1.500, o de alrededor de 100 a 1.200, o de alrededor de 100 a 1.000.

5 En otra realización de la invención, el metalosilicato cristalino microporoso (tal como un aluminosilicato) se combina con un metal o compuesto metálico del Grupo 10, y, opcionalmente, uno, dos, tres, o más metales o compuestos metálicos del Grupo 1, 2, o 11.

10 En una o más realizaciones, 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 un 0,005 %p, respecto del peso de la composición catalítica. En una o más realizaciones, el contenido del Grupo 10 está en el intervalo de alrededor del 0,005 %p a alrededor del 10 %p, o de alrededor del 0,005 %p a alrededor del 1,5 %p, respecto del peso de la composición catalítica.

En una o más realizaciones, el metal alcalino del Grupo 1 incluye, o se selecciona del grupo que consiste en, Li, Na, K, Rb, Cs, y mezclas de dos o más de los mismos, preferiblemente Na.

15 En una o más realizaciones, el metal alcalinotérreo del Grupo 2 se selecciona del grupo que consiste en Be, Mg, Ca, Sr, Ba, y mezclas de dos o más de los mismos.

20 En una o más realizaciones, el metal alcalino del Grupo 1 está presente en forma de un óxido, y el metal se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, y mezclas de dos o más de los mismos. En una o más realizaciones, el metal alcalinotérreo del Grupo 2 está presente en forma de un óxido, y el metal se selecciona del grupo que consiste en Be, magnesio, calcio, Sr, Ba, y mezclas de dos o más de los mismos. En una o más realizaciones, el metal alcalino del Grupo 1 está presente en forma de un óxido, y el metal se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, y mezclas de dos o más de los mismos; y el metal alcalinotérreo del Grupo 2 está presente en forma de un óxido, y el metal se selecciona del grupo que consiste en Be, magnesio, calcio, Sr, Ba, y mezclas de dos o más de los mismos.

25 En una o más realizaciones, 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 un 0,005 %p, respecto del peso de la composición catalítica. En una o más realizaciones, el contenido del Grupo 11 está en el intervalo de alrededor del 0,005 %p a alrededor del 10 %p, o de alrededor del 0,005 %p a alrededor del 1,5 %p, respecto del peso de la composición catalítica.

30 En una o más realizaciones, la composición catalítica tiene un valor alfa (tal como se mide antes de la adición del metal del Grupo 10, preferiblemente platino) de menos de 25, alternativamente menos de 15, alternativamente de 1 a 25, alternativamente de 1,1 a 15.

En una o más realizaciones de los aluminosilicatos, la proporción molar de dicho metal alcalino del Grupo 1 respecto de Al es de al menos alrededor de 0,5, o de al menos alrededor de 0,5 a alrededor de 3, preferiblemente al menos alrededor de 1, más preferiblemente al menos alrededor de 2.

35 En una o más realizaciones de los aluminosilicatos, la proporción molar de dicho metal alcalinotérreo del Grupo 2 respecto de Al es de al menos alrededor de 0,5, o de al menos alrededor de 0,5 a alrededor de 3, preferiblemente al menos alrededor de 1, más preferiblemente al menos alrededor de 2.

40 En una o más realizaciones, la proporción molar de dicho metal del Grupo 11 respecto del metal del Grupo 10 es de al menos alrededor de 0,1, o de al menos alrededor de 0,1 a alrededor de 10, preferiblemente al menos alrededor de 0,5, más preferiblemente al menos alrededor de 1. En una o más realizaciones, el metal alcalinotérreo del Grupo 11 está presente en forma de un óxido, y el metal se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, y cobre, y mezclas de dos o más de los mismos.

45 Preferiblemente, las composiciones catalíticas útiles en la presente memoria se emplean en condiciones de conversión que incluyen una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C, una presión en el intervalo de 10 a 1.000 kilopascales absolutos, y una WHSV en el intervalo de 1 a 100 hr⁻¹. En una o más realizaciones, el uso de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una conversión de al menos alrededor del 60%, o al menos alrededor del 75%, o al menos alrededor del 80%, o en el intervalo de alrededor del 60% a alrededor del 80%, de dicha materia prima de C5 acíclico en condiciones de conversión de C5 acíclico de una materia prima que contiene n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el intervalo de alrededor de 550 °C a alrededor de 600 °C, una presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 psia, y una velocidad espacial másica por hora de n-pentano de 10 a 20 hr⁻¹.

50 En una o más realizaciones, el uso de cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una selectividad de carbono hacia los compuestos de C5 cíclicos de al menos alrededor del 30%, o al menos alrededor del 40%, o al menos alrededor del 50%, o en el intervalo de alrededor del 30% a alrededor del 80%, en condiciones de conversión de C5 acíclico que incluyen una materia prima de n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el intervalo de alrededor de 550 °C a alrededor de 600 °C, una presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 psia (21 a 69 kPa absolutos), y una velocidad espacial másica por hora de n-pentano de entre 10 y 20 hr⁻¹.

55

5 En una o más realizaciones, el uso de cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una selectividad de carbono hacia ciclopentadieno de al menos alrededor del 30%, o al menos alrededor del 40%, o al menos alrededor del 50%, o en el intervalo de alrededor del 30% a alrededor del 80%, en condiciones de conversión de C5 acíclico que incluyen una materia prima de n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el intervalo de alrededor de 550 °C a alrededor de 600 °C, un presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 psia (21 a 69 kPa absolutos), y una velocidad espacial másica por hora de n-pentano de entre 10 y 20 hr⁻¹.

10 Las composiciones catalíticas de esta invención se pueden combinar con una matriz o material aglutinante para hacer que sean resistentes al desgaste y más resistentes a la severidad de las condiciones a las que se expondrán durante el uso en las aplicaciones de conversión de hidrocarburos. Las composiciones combinadas pueden contener del 1 al 99 %p de los materiales de la invención respecto del peso combinado de la matriz (aglutinante) y el material de la invención. Las proporciones relativas del material microcristalino y la matriz pueden variar ampliamente, y el contenido cristalino oscila de alrededor del 1 a alrededor del 90 %p, y, más normalmente, especialmente cuando el compuesto se prepara en forma de esferas, extruidos, píldoras, partículas formadas con gotas de aceite, partículas secadas por pulverización, etc., en el intervalo de alrededor del 2 a alrededor del 80 %p del compuesto.

15 Durante el uso de las composiciones catalíticas en los procesos de esta invención, se puede depositar coque sobre las composiciones catalíticas, por lo cual tales composiciones catalíticas pierden una porción de su actividad catalítica y se desactivan. Las composiciones catalíticas desactivadas se pueden regenerar mediante técnicas convencionales, que incluyen el tratamiento con hidrógeno a presión elevada y la combustión del coque sobre las composiciones catalíticas con un gas que contiene oxígeno.

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

- 1) un aluminosilicato cristalino (tal como ZSM-5 o Zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt), un metal alcalino del Grupo 1 (tal como sodio o potasio) y/o un metal alcalinotérreo del Grupo 2;
- 25 2) un aluminosilicato cristalino (tal como ZSM-5 o Zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt) y un metal alcalino del Grupo 1 (tal como sodio o potasio);
- 3) un aluminosilicato cristalino (tal como un ferrosilicato o un ZSM-5 tratado con hierro) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt), un metal alcalino del Grupo 1 (tal como sodio o potasio);
- 30 4) un aluminosilicato cristalino (tal como Zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt) y un metal alcalino del Grupo 1 (tal como potasio); y
- 5) un aluminosilicato cristalino (tal como ZSM-5) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt), un metal alcalino del Grupo 1 (tal como sodio), y un metal del Grupo 11 (tal como plata o cobre).

35 Otra composición catalítica útil es un metal del Grupo 10 (tal como Ni, Pd, y Pt, preferiblemente Pt) soportado sobre sílice (p.ej., dióxido de silicio) modificado mediante un silicato de metal alcalino del Grupo 1 (tales como silicatos de Li, Na, K, Rb, y/o Cs) y/o un silicato de metal alcalinotérreo del Grupo 2 (tales 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 de al menos un 0,005 %p, respecto del peso de la composición catalítica, preferiblemente, en el intervalo de alrededor del 0,005 %p a alrededor del 10 %p, o de alrededor del 0,005 %p a alrededor del 1,5 %p, respecto del peso de la composición catalítica. La sílice (SiO₂) puede ser cualquier sílice usada en general como soporte de catalizadores, tales como las comercializadas con los nombres comerciales DAVISIL 646 (Sigma Aldrich), DAVISON 952, DAVISON 948, o DAVISON 955 (Davison Chemical Division, de W.R. Grace and Company).

Para más información sobre las composiciones catalíticas útiles, por favor véanse las solicitudes presentadas:

- 1) USSN 62/250.695, presentado el 4 de noviembre de 2015;
- 45 2) USSN 62/250.681, presentado el 4 de noviembre de 2015;
- 3) USSN 62/250.688, presentado el 4 de noviembre de 2015;
- 4) USSN 62/250.695, presentado el 4 de noviembre de 2015; y
- 5) USSN 62/250.689, presentado el 4 de noviembre de 2015.

Enfriamiento del efluente de hidrocarburos del primer reactor

50 Para prevenir reacciones secundarias indeseables, tales como el craqueo térmico, la condensación de PNAs, y reacciones de Diels-Alder prematuras de especies diolefinicas reactivas, especialmente CPD, es muy deseable que el efluente de hidrocarburos del primer reactor se enfríe una vez que sale el primer reactor. Con ese fin, el efluente de

5 hidrocarburos del primer reactor se puede hacer pasar a través de al menos un intercambiador de calor localizado tras la salida del primer reactor, donde su temperatura se reduce hasta un intervalo de Tc1 °C a Tc2 °C, donde Tc1 y Tc2 pueden ser, independientemente, 20, 50, 80, 150, 200, 250, 300, 350, 400, o 450 °C, con tal de que Tc1 < Tc2. De manera alternativa o adicional, el efluente de hidrocarburos del primer reactor se puede poner en contacto con un líquido de enfriamiento, de forma que la temperatura se reduzca hasta un intervalo de Tc1 °C a Tc2 °C, donde Tc1 y Tc2 pueden ser, independientemente, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240, 250, 260, 280, 300, 320, 340, 350, 360, 380, 400, 420, 440, o 450, con tal de que Tc1 < Tc2. Tras el enfriamiento, una mayoría de los componentes del efluente de hidrocarburos del primer reactor todavía están en fase gaseosa o de vapor.

Lavado/enfriamiento del efluente de hidrocarburos del primer reactor

10 El efluente de hidrocarburos del primer reactor comprende cantidades significativas de componentes pesados, que incluyen, pero sin limitación: especies aromáticas polinucleares (naftaleno y naftalenos alquilados, antraceno y antracenos alquilados, fenantreno y fenantrenos alquilados), DCPD, productos formados como resultado de reacciones de Diels-Alder indeseables entre CPD y diolefinas acíclicas. Es muy deseable que estos componentes pesados, especialmente los hidrocarburos C8+, se eliminen al menos parcialmente del efluente de hidrocarburos del primer reactor, de forma que se evite la contaminación con ellos de la fracción rica en C5 y la contaminación posterior de las fracciones de DCPD. Por ejemplo, el naftaleno es muy difícil de eliminar de DCPD mediante destilación; además, el naftaleno y los PNAS más pesados pueden condensarse para formar sólidos que pueden formar incrustaciones en el equipo. Por lo tanto, el naftaleno y los PNAS más pesados se eliminan de manera deseable del efluente de hidrocarburos del primer reactor antes de procesarlo posteriormente.

20 De manera ventajosa, tales componentes pesados se pueden eliminar de manera eficaz en un recipiente poniendo en contacto la corriente del efluente de hidrocarburos del primer reactor, preferiblemente después de haberlo enfriado parcialmente, con un aceite de lavado. Con ese fin, el aceite de lavado, de manera deseable en fase líquida durante la operación, se puede pulverizar en el recipiente de lavado en forma de gotículas líquidas cuando se pone en contacto con la corriente sustancialmente en fase de vapor del efluente de hidrocarburos del primer reactor. Además o 25 alternativamente, la corriente sustancialmente en fase de vapor del efluente de hidrocarburos del primer reactor se puede enviar a un recipiente de lavado adecuado para la puesta en contacto gas-líquido en el que se pueda realizar el mantenimiento contra las incrustaciones (p.ej., una torre con rejillas y/o empaquetamiento aleatorio). El contacto suficiente entre el efluente de hidrocarburos del primer reactor y el aceite de lavado líquido da como resultado la extracción de los componentes pesados (es decir, hidrocarburos C8+) de la corriente sustancialmente en fase de vapor del efluente de hidrocarburos del primer reactor hacia el líquido de aceite de lavado. Una pequeña cantidad del aceite de lavado se puede incorporar en la corriente de vapor del efluente de hidrocarburos del primer reactor a una presión de vapor baja. El aceite de lavado incorporado se puede eliminar posteriormente cuando sea necesario.

30 En el recipiente de lavado, la corriente de vapor del efluente de hidrocarburos del primer reactor se puede enfriar adicionalmente hasta una temperatura en un intervalo de 10 a 300 °C, preferiblemente de 20 a 100 °C. Por tanto, a partir del recipiente de lavado, se obtiene una corriente de vapor del efluente de hidrocarburos del primer reactor, lavada y enfriada. Además, también se puede obtener una corriente líquida de aceite de lavado que comprende los aromáticos policíclicos anteriormente mencionados.

35 Se pueden usar diversos aceites de lavado. Los ejemplos no limitantes del aceite de lavado incluyen: ciclohexano; monoalquil, dialquil, y trialquil ciclohexanos; benceno; monoalquil, dialquil, y trialquil bencenos; monoalquil, dialquil, trialquil, y tetraalquil naftalenos; otros aromáticos policíclicos alquilados; y mezclas y combinaciones de los mismos. Los aceites de lavado preferidos son: alquil bencenos y mezclas de los mismos (en la presente memoria se denominan aceite de lavado ligero); y alquil naftalenos y mezclas de los mismos (en la presente memoria se denominan aceite de lavado pesado). Más preferiblemente, se usa tolueno, especialmente tolueno relativamente puro con una pureza de al menos un 50 %p, o alquilnaftaleno(s), especialmente aquellos con una pureza de al menos un 50 %p, como aceite de 45 lavado.

50 En el canal de fluido del primer reactor hacia el recipiente de lavado, que incluye el intercambiador de calor en medio, si está presente, y dentro del recipiente de lavado, se puede dar la dimerización entre moléculas de CPD para formar DCPD, y CPD puede reaccionar con diolefinas acíclicas para formar otros hidrocarburos C10+. Una porción importante de estos componentes pesados, si se forman, se reparten en la corriente líquida de aceite de lavado que sale del recipiente de lavado. Si la corriente líquida de aceite de lavado se envía a un dispositivo de combustible u otro dispositivo de valor bajo directamente, una porción del CPD producido en el primer reactor se degradaría a un valor bajo. Para reducir tal pérdida de rendimiento indeseable, se puede tratar la corriente líquida de aceite de lavado, junto con otras corrientes producidas posteriormente que también comprenden tales componentes pesados y/o aceite de lavado, en un recipiente que se hace funcionar en condiciones que favorecen la dimerización inversa, para obtener 55 una corriente rica en C5 superior y una corriente rica en aceite de lavado inferior que contiene C8+ residuales y el aceite de lavado. La corriente rica en C5 superior se puede alimentar directamente o indirectamente en un segundo reactor como parte de la primera fracción rica en C5. La corriente rica en aceite de lavado inferior se puede destilar adicionalmente para recuperar al menos una porción del CPD producido en el primer reactor se degradaría a un valor bajo. Para reducir tal pérdida de rendimiento indeseable, se puede tratar la corriente líquida de aceite de lavado, junto con otras corrientes producidas posteriormente que también comprenden tales componentes pesados y/o aceite de lavado, en un recipiente que se hace funcionar en condiciones que favorecen la dimerización inversa incluyen, p.ej., una temperatura en el intervalo de 150 a 350 °C, preferiblemente de 170 a 260 °C, una presión en un intervalo de 21 a 345 kilopascales absolutos, preferiblemente de 21 a 138 kilopascales absolutos, y un tiempo de permanencia de 0,01 a 10 60

horas, preferiblemente de 0,1 a 4 horas.

Separación del efluente de hidrocarburos del primer reactor

5 El efluente de hidrocarburos del primer reactor, que preferiblemente se enfría en la salida del primer reactor como se describió anteriormente, y se lava en un recipiente de lavado como se describió anteriormente, se procesa después en un primer sub-sistema de separación para obtener una fracción rica en C5 que está empobrecida en hidrocarburos C1-C4 e hidrógeno, y, de manera deseable, empobrecida en componentes pesados, tales como hidrocarburos C8+.

10 Debido a la naturaleza de las reacciones que tienen lugar en el primer reactor, hay presente un volumen sustancial de hidrógeno en el efluente de hidrocarburos del primer reactor. La separación eficaz del hidrógeno y los hidrocarburos ligeros C1-C4 de los hidrocarburos C5 (que incluyen CPD) tiene que tener en cuenta que muchos de los hidrocarburos C5 se pueden retener en forma de vapor en la corriente de hidrógeno/hidrocarburos ligeros. Por tanto, de manera deseable, se puede usar ventajosamente un tren de compresión con enfriamiento entre etapas y separación líquido/vapor como primer sub-sistema de separación para minimizar la pérdida de hidrocarburos C5 en la corriente de hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

15 Los trenes de compresión ejemplares con enfriamiento entre etapas y separación líquido/vapor son los que comprenden al menos 3 etapas de compresión/enfriamiento entre etapas con una presión de salida de la última etapa de al menos 100 psia (689 kilopascales absolutos).

20 A partir del primer sub-sistema de separación (p.ej., un tren de compresión), se puede obtener una o más corrientes de hidrocarburo ricas en C5 (la primera fracción rica en C5) a partir de las múltiples etapas. Cuando se obtienen múltiples corrientes de las primeras fracciones ricas en C5, se pueden combinar dos o más de ellas opcionalmente en una única corriente de primeras fracciones ricas en C5, y procesarlas en conjunto posteriormente. La primera fracción rica en C5 comprende en general: (i) CPD; (ii) hidrocarburo(s) C5 sin reaccionar de la materia prima de C5, tal(es) como n-pentano; y (iii) ciclopentano y ciclopenteno.

25 La primera fracción rica en C5 puede comprender además una porción del aceite de lavado, especialmente si el aceite de lavado contiene hidrocarburos C6 y C7, tales como ciclohexano y alquilciclohexanos, benceno y alquilbencenos (p.ej., tolueno). Tal aceite de lavado se puede eliminar posteriormente cuando sea necesario. Incluso si se usan aceites de lavado de punto de ebullición elevado, tales como alquil naftalenos, la primera fracción rica en C5 puede comprender hidrocarburos C6 (como subproductos del primer reactor) tales como benceno a una concentración baja.

30 A partir del primer sub-sistema de separación (p.ej., el primer separador líquido/vapor en un tren de compresión de múltiples etapas), se puede producir una corriente opcional que contiene componentes pesados, especialmente en una de las primeras etapas, que comprende aceite de lavado e hidrocarburos C8+ (p.ej., DCPD, y otros productos como resultado de las reacciones de Diels-Alder entre CPD y otros dienos), y similares. Tal corriente pesada puede representar una cantidad significativa si se usa un aceite de lavado de punto de ebullición elevado, tal como metilnaftaleno(s). Si se produce tal corriente pesada a partir del tren de compresión, se puede combinar de manera ventajosa con la corriente líquida de aceite de lavado producida a partir del recipiente de lavado descrito anteriormente, y procesarlas en conjunto posteriormente.

35 A partir del primer sub-sistema de separación (p.ej., un tren de compresión), también se obtiene una fracción rica en componentes ligeros que comprende hidrógeno e hidrocarburos C1-C4. Esta fracción rica en componentes ligeros idealmente está empobrecida en componentes de C5, especialmente CPD, o al menos están minimizados, de forma que las moléculas de C5 se usan al máximo en el proceso de la presente invención.

40 Separación de la fracción rica en componentes ligeros y reciclaje de hidrógeno y/o hidrocarburos ligeros

45 Un componente significativo de la fracción rica en componentes ligeros que proviene del primer sub-sistema de separación que separa el efluente de hidrocarburos del primer reactor es gas hidrógeno. Se producen hidrocarburos C1-C4 en pequeñas cantidades en el primer reactor a partir de la materia prima de C5. Se suministra un hidrocarburo ligero C1-C4, tal como CH₄, al primer reactor como co-materia prima en el proceso de la presente solicitud, lo que da como resultado concentraciones mayores de hidrocarburos ligeros C1-C4 en la fracción rica en componentes ligeros obtenida a partir del primer sub-sistema de separación.

50 Dada la gran cantidad de hidrógeno producido en el proceso, es deseable separar la fracción rica en componentes ligeros para obtener una corriente de hidrógeno de mayor pureza, que se puede usar o comercializar como gas industrial muy valioso, y recuperar al menos una porción del metano, y otros hidrocarburos ligeros, que se pueden utilizar como co-materia prima para el primer reactor o usarlos en otros dispositivos para diversos fines. Con ese fin, se pueden usar diversos procesos y equipo en el sub-sistema de separación de fracciones ricas en componentes ligeros de la presente invención, que incluye, pero sin limitación: adsorción por oscilación de presión (PSA), adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA), adsorción por oscilación térmica (TSA), procesos criogénicos, separación con membranas, y similares, y se prefieren PSA o RCPSA. En un ejemplo, mediante el uso de cualquiera

55 de estos procesos o cualquier combinación de los mismos, es posible obtener tres corrientes de gas a partir de la fracción rica en componentes ligeros: (i) una corriente rica en hidrógeno que comprende hidrógeno con una pureza de al menos un 95 %mol, respecto de los moles totales de la corriente rica en hidrógeno; (ii) una corriente media, que es una corriente rica en metano o una corriente rica en etano que comprende hidrógeno a una concentración inferior a la

corriente rica en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4 que es preferiblemente baja en hidrocarburos C2+ si la corriente es rica en metano, o hidrocarburos C3+ si la corriente es rica en etano; y (iii) una corriente de hidrocarburos rica en C1-C4 empobrecida en hidrógeno, que puede o no contener además hidrocarburos C5+, que se pueden recuperar posteriormente mediante lavado o fraccionamiento a baja temperatura (p.ej., absorbente). En un ejemplo alternativo, se producen las tres corrientes siguientes: (a) una corriente rica en hidrógeno que comprende al menos un 95 %mol de hidrógeno respecto de su cantidad total en moles; (b) una corriente media rica en metano o rica en etano que está empobrecida básicamente en C2-C4 (tal como una corriente que comprende al menos un 75 %mol de metano y/o una mezcla hidrógeno/metano que comprende como máximo un 10 %mol de hidrocarburos C2-C4) o en C3-C4 (tal como una corriente que comprende al menos un 75 %mol de etano y/o una mezcla hidrógeno/etano que comprende como máximo un 10 %mol de hidrocarburos C3-C4), respectivamente, y (c) una corriente rica en C2-C4 que está empobrecida en metano, preferiblemente que comprende al menos un 80 %mol de hidrocarburos C2-C4. Una porción de la corriente rica en hidrógeno y/o una porción de las corrientes medias ricas en metano se pueden reciclar en el primer reactor. Además o alternativamente, al menos una porción de la corriente media y/o la corriente de hidrocarburos C1-C4 se pueden usar como gas combustible para producir la energía térmica necesaria para algunas etapas (tal como el proceso de conversión en el primer reactor) en el proceso de la presente invención. De manera alternativa, las corrientes ricas en C1-C4 y ricas en C2-C4 se pueden utilizar como materias primas para otros procesos, tales como la producción de olefinas ligeras y/o procesarlas adicionalmente para obtener una fracción de LPG.

Como se discutió anteriormente, el hidrógeno de reciclaje se puede mezclar de manera ventajosa con al menos una porción de la materia prima de C5 antes de alimentarla en el primer reactor para reducir la formación de coque sobre las partículas de catalizador, y de ese modo se incrementa la vida del catalizador usado en el primer reactor. Además o alternativamente, el hidrógeno de reciclaje se puede alimentar por separado en el primer reactor. Además o alternativamente, el hidrógeno de reciclaje se puede utilizar para la renovación o reducción del catalizador.

Dimerización de la primera fracción rica en C5

La primera fracción rica en C5 comprende de manera ventajosa CPD a una concentración elevada en un intervalo de ca1 %p a ca2 %p, respecto del peso total de hidrocarburos C5 en la primera fracción rica en C5, donde ca1 y ca2 pueden ser, independientemente, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, o 90, con tal de que ca1 < ca2. Tal CPD se puede usar directamente como alimentación de CPD para la producción, p.ej., de norborneno, vinil norborneno, etiliden norborneno, adhesivos de resinas de hidrocarburos o agentes adherentes, resinas de poliésteres insaturados, ciclopentano, y/o ciclopenteno.

Además o alternativamente, al menos una porción de la primera fracción rica en C5 se puede suministrar a un primer reactor de dimerización (el segundo reactor del sistema) que funciona bajo un primer grupo de condiciones de dimerización, donde una porción del CPD se convierte de manera ventajosa en DCPD. Esto puede ser sumamente deseable, ya que DCPD es mucho más estable que CPD, y por lo tanto se puede almacenar y/o transportar a una ubicación diferente, donde se usa como DCPD o se convierte en CPD y se usa para la producción de productos de valor añadido.

El primer reactor de dimerización (el segundo reactor del sistema) puede ser de manera ventajosa un reactor de flujo pistón, un reactor de retromezcla, un reactor con tanque de agitación continua, un reactor de punto de ebullición, y/o un reactor con deflectores; además, el reactor puede contener dispositivos de transferencia de calor, tales como serpentines. El primer reactor de dimerización puede consistir en una o más zonas de reacción en un único recipiente o en múltiples recipientes, y puede incluir uno o más dispositivos de intercambio de calor en las zonas de reacción o entre las zonas de reacción.

El primer grupo de condiciones de dimerización en el primer reactor de dimerización puede incluir de manera ventajosa: una temperatura en el intervalo de Tb1 °C a Tb2 °C, donde Tb1 y Tb2 pueden ser, independientemente, 30, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240, o 250, con tal de que Tb1 < Tb2; una presión absoluta en el intervalo de Pb1 kilopascales a Pb2 kilopascales, donde Pb1 y Pb2 pueden ser, independientemente, 345, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 6000, 6500, 6894, o 7000, con tal de que Pb1 < Pb2; y un tiempo de permanencia en el intervalo de Tr1 minutos a Tr2 minutos, donde Tr1 y Tr2 pueden ser, independientemente, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, o 220, con tal de que Tr1 < Tr2. Preferiblemente, si se utilizan dos reactores de dimerización en serie en el sistema, el primer grupo de condiciones de dimerización incluye una temperatura en el intervalo de 70 a 130 °C, una presión total en el intervalo de 689 a 3447 kilopascales absolutos, y un tiempo de permanencia en el intervalo de 20 a 200 minutos, tal como 100 a 200 minutos; preferiblemente, si se utilizan tres reactores de dimerización en serie en el sistema, el primer grupo de condiciones de dimerización incluye una temperatura en el intervalo de 90 a 140 °C, una presión total en el intervalo de 689 a 3447 kilopascales absolutos, y un tiempo de permanencia en el intervalo de 1 a 30 minutos.

Una porción del CPD contenido en la primera fracción rica en C5 suministrada al primer reactor de dimerización se convierte en DCPD. En la salida del segundo reactor (el primer reactor de dimerización), se obtiene un efluente del segundo reactor que comprende CPD y DCPD. Preferiblemente, se limita el grado de conversión en el segundo reactor de forma que se pueda producir un DCPD de alta pureza; es decir, se limita el grado de conversión de forma que la

cantidad de co-dímeros de CPD con dienos acíclicos y mono olefinas se mantenga por debajo de un nivel para poder obtener la pureza deseada de DCPD.

Separación de la primera fracción rica en DCPD

5 Al menos una porción del efluente del segundo reactor se suministra después a un segundo dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, donde se obtiene una primera fracción rica en DCPD (p.ej., en forma de una corriente inferior, tal como un efluente del fondo de la columna) y una segunda fracción rica en C5 (p.ej., en forma de una corriente superior, tal como un efluente de la cabeza de la columna). De manera ventajosa, la primera fracción rica en DCPD puede tener una concentración de DCPD de $C(\text{DCPD})_1$ %p; y $x_1 \leq C(\text{DCPD})_1 \leq x_2$, en el que x_1 y x_2 pueden ser, independientemente, 80, 82, 84, 85, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99,2, 99,4, 99,5, 99,6, 99,8, o 100, con tal de que $x_1 < x_2$. Se puede obtener un DCPD de pureza ultra-elevada (es decir, DCPD UHP) con una concentración de al menos un 98 %p, 99 %p, o incluso 99,5 %p, como primera fracción rica en DCPD. Al menos una porción de la primera fracción rica en DCPD se puede suministrar opcionalmente a al menos otro dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, donde se puede incrementar adicionalmente la pureza de la primera fracción rica en DCPD. La concentración de CPD en la segunda fracción rica en C5 tiende a ser inferior que en la primera fracción rica en C5. A menudo, la segunda fracción rica en C5 comprende CPD a una concentración en un intervalo del 95 %p al 99,9 %p respecto del peso total de la segunda fracción rica en C5.

Dimerización de la segunda fracción rica en C5

20 Al menos una porción de la segunda fracción rica en C5 obtenida a partir del segundo dispositivo de separación puede comprender de manera ventajosa CPD a una concentración elevada en el intervalo de ca3 %p a ca4 %p, respecto del peso total de hidrocarburos C5 de la segunda fracción rica en C5, donde ca3 y ca4 pueden ser, independientemente, 1, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, o 60, con tal de que $ca_3 < ca_4$. Tal CPD de la segunda fracción rica en C5 se puede usar directamente como alimentación de CPD para la producción, p.ej., de norborneno, vinil norborneno, etiliden norborneno, adhesivos de resinas de hidrocarburos o agentes adherentes, resinas de poliésteres insaturados, ciclopentano, y/o ciclopenteno.

25 Además o alternativamente, la segunda fracción rica en C5 se puede suministrar a un segundo reactor de dimerización (el tercer reactor del sistema) que funciona bajo un segundo grupo de condiciones de dimerización, donde una porción del CPD se convierte de manera ventajosa en DCPD, de forma similar al funcionamiento en el primer reactor de dimerización (el segundo reactor del sistema), pero preferiblemente que funciona a una temperatura mayor y/o con un tiempo de permanencia más largo para posibilitar una conversión satisfactoria del CPD de concentración inferior.

30 Por tanto, el segundo grupo de condiciones de dimerización en el segundo reactor de dimerización puede incluir de manera ventajosa: una temperatura en el intervalo de Tb_3 °C a Tb_4 °C, donde Tb_3 y Tb_4 pueden ser, independientemente, 30, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240, o 250, con tal de que $Tb_3 < Tb_4$; una presión absoluta en el intervalo de Pb_3 kilopascales a Pb_4 kilopascales, donde Pb_3 y Pb_4 pueden ser, independientemente, 345, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 6000, 6500, 6894, o 7000, con tal de que $Pb_3 < Pb_4$; y un tiempo de permanencia en el intervalo de Tr_3 minutos a Tr_4 minutos, donde Tr_3 y Tr_4 pueden ser, independientemente, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, o 300 con tal de que $Tr_3 < Tr_4$. Preferiblemente, si se utilizan dos reactores de dimerización en serie en el sistema, el segundo grupo de condiciones de dimerización incluye una temperatura en el intervalo de 75 a 140 °C, tal como de 100 a 140 °C, una presión total en el intervalo de 689 a 3447 kilopascales absolutos, y un tiempo de permanencia en el intervalo de 100 a 300 minutos, tal como de 150 a 300 minutos; preferiblemente, si se utilizan tres reactores de dimerización en serie en el sistema, el segundo grupo de condiciones de dimerización incluye una temperatura en el intervalo de 100 a 140 °C, una presión total en el intervalo de 689 a 3447 kilopascales absolutos, y un tiempo de permanencia en el intervalo de 1 a 30 minutos.

45 El segundo reactor de dimerización (el tercer reactor del sistema) puede ser un reactor similar al primer reactor de dimerización (el segundo reactor del sistema).

50 Una porción del CPD contenido en la segunda fracción rica en C5 suministrada al segundo reactor de dimerización se convierte en DCPD. En la salida del segundo reactor de dimerización, se obtiene un efluente del tercer reactor que comprende CPD y DCPD. Preferiblemente, se limita el grado de conversión en el tercer reactor de forma que se pueda producir un DCPD de alta pureza; es decir, se limita el grado de conversión de forma que la cantidad de co-dímeros de CPD con dienos acíclicos y mono olefinas se mantenga por debajo de un nivel para poder obtener la pureza deseada de DCPD.

Separación de una segunda fracción rica en DCPD

55 Al menos una porción del efluente del tercer reactor se puede suministrar después a un tercer dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, donde se obtiene una segunda fracción rica en DCPD (p.ej., en forma de una corriente inferior, tal como un efluente del fondo de la columna) y una tercera fracción rica en C5 (p.ej., en forma de una corriente superior, tal como un efluente de la cabeza de la columna). De manera ventajosa, la segunda fracción rica en DCPD puede tener una concentración de DCPD de $C(\text{DCPD})_2$ %p; y $x_3 \leq C(\text{DCPD})_2 \leq x_4$, en el que

x3 y x4 pueden ser, independientemente, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 82, 84, 85, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, o 99 con tal de que $x3 < x4$. Normalmente, la pureza de la segunda fracción rica en DCPD es inferior a la primera fracción rica en DCPD debido a que la proporción de CPD respecto de las diolefinas acíclicas en la segunda fracción rica en C5 es inferior que en la primera fracción rica en C5. Sin embargo, se puede obtener DCPD de pureza muy elevada (DCPD HP) con una concentración de al menos un 90 %p, o 92 %p, o 93 %p, o incluso 95 %p como la segunda fracción rica en DCPD. Al menos una porción de la segunda fracción rica en DCPD se puede suministrar opcionalmente a al menos otro dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, donde se puede incrementar adicionalmente la pureza de la segunda fracción rica en DCPD. De forma similar, la concentración de CPD en la tercera fracción rica en C5 tiende a ser inferior que en la segunda fracción rica en C5. A menudo, la tercera fracción rica en C5 comprende CPD a una concentración en un intervalo del 90 %p al 99,5 %p respecto del peso total de la tercera fracción rica en C5.

Dimerización de la tercera fracción rica en C5

Al menos una porción de la tercera fracción rica en C5 obtenida a partir del tercer dispositivo de separación puede comprender de manera ventajosa CPD a una concentración en el intervalo de ca5 %p a ca6 %p, respecto del peso total de los hidrocarburos C5 en la tercera fracción rica en C5, donde ca5 y ca6 pueden ser, independientemente, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, o 60, con tal de que $ca5 < ca6$. Tal CPD de la tercera fracción rica en C5 se puede usar directamente como alimentación de CPD para la producción, p.ej., de norborneno, vinil norborneno, etiliden norborneno, adhesivos de resinas de hidrocarburos o agentes adherentes, resinas de poliésteres insaturados, ciclopentano, y/o ciclopenteno.

Además o alternativamente, al menos una porción de la tercera fracción rica en C5 se puede suministrar a un tercer reactor de dimerización (el cuarto reactor del sistema) que funciona bajo un tercer grupo de condiciones de dimerización, donde una porción del CPD se convierte de manera ventajosa en DCPD, de forma similar al funcionamiento en el primer reactor de dimerización (el segundo reactor del sistema).

El tercer reactor de dimerización (el cuarto reactor del sistema) puede ser un reactor similar al primer reactor de dimerización (el segundo reactor del sistema), pero preferiblemente funciona a una temperatura mayor y/o con un tiempo de permanencia más largo para posibilitar una conversión satisfactoria del CPD de concentración inferior.

De manera deseable, una mayoría del CPD contenido en la tercera fracción rica en C5 suministrada al tercer reactor de dimerización se convierte en DCPD. Además o alternativamente, es deseable hacer reaccionar las diolefinas C5 acíclicas (p.ej., 1,3-pentadieno; 1,4-pentadieno, 1,2-pentadieno, y/o 2-metil-1,3-butadieno) con CPD para producir co-dímeros en el tercer reactor de dimerización. Además o alternativamente, se pueden añadir corrientes adicionales que contienen diolefinas C5 acíclicas (p.ej., nafta craqueada con vapor, nafta de fracción ligera, nafta de fracción pesada) y/o diolefinas C6 (p.ej., metil ciclopentadieno y hexadienos) a la alimentación del tercer reactor de dimerización. Además, también se pueden producir de manera ventajosa trímeros y tetrameros de las especies de C5 y C6. En la salida del tercer reactor de dimerización, se obtiene un efluente del cuarto reactor que comprende CPD y DCPD, preferiblemente en combinación con otros co-dímeros, -trímeros, y/o -tetrameros de C5.

Por tanto, el tercer grupo de condiciones de dimerización en el tercer reactor de dimerización puede incluir de manera ventajosa: una temperatura en el intervalo de Tb5 °C a Tb6 °C, donde Tb5 y Tb6 pueden ser, independientemente, 30, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 150, 160, 180, 200, 220, 240, o 250, con tal de que $Tb5 < Tb6$; una presión absoluta en el intervalo de Pb5 kilopascales a Pb6 kilopascales, donde Pb5 y Pb6 pueden ser, independientemente, 345, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 6000, 6500, 6894, o 7000, con tal de que $Pb5 < Pb6$; y un tiempo de permanencia en el intervalo de Tr5 minutos a Tr6 minutos, donde Tr5 y Tr6 pueden ser, independientemente, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, o 1000, con tal de que $Tr5 < Tr6$. Preferiblemente, el tercer grupo de condiciones de dimerización incluye una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C, tal como de 100 a 150 °C, una presión total en el intervalo de 689 a 3447 kilopascales absolutos, y un tiempo de permanencia en el intervalo de 150 a 300 minutos.

Separación de una tercera fracción rica en DCPD

Al menos una porción del efluente del cuarto reactor se puede suministrar después a un cuarto dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, donde se obtiene una tercera fracción rica en DCPD (p.ej., en forma de un efluente del fondo de la columna) y una cuarta fracción rica en C5 (p.ej., en forma de un efluente de la cabeza de la columna). De manera ventajosa, la tercera fracción rica en DCPD puede tener una concentración de DCPD de $C(DCPD)3 \geq x5$; y $x5 \leq C(DCPD)3 \leq x6$, en el que x5 y x6 pueden ser, independientemente, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 82, 84, 85, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 94, o 95, con tal de que $x5 < x6$. Normalmente, la pureza de la tercera fracción rica en DCPD es inferior a la segunda fracción rica en DCPD debido a que la proporción de CPD respecto de dienos acíclicos en la tercera fracción rica en C5 es inferior que en la segunda fracción rica en C5. Sin embargo, se puede obtener DCPD de pureza moderada con una concentración de al menos un 70 %p, 75 %p, 80 %p, 85 %p, o 90 %p como tercera fracción rica en DCPD. Al menos una porción de la tercera fracción rica en DCPD se puede suministrar opcionalmente a al menos otro dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, donde se puede incrementar adicionalmente la pureza de la tercera fracción rica en DCPD. De forma similar, la concentración de CPD en la cuarta fracción rica en C5 tiende a ser inferior que en la tercera fracción rica en C5.

Reciclaje de las fracciones ricas en C5 en el primer reactor

Al menos una porción de la primera, segunda, tercera, y cuarta fracciones ricas en C5 descritas anteriormente, si se producen en el proceso de la presente invención, se pueden reciclar en el primer reactor descrito anteriormente, donde el/los hidrocarburo(s) C5 sin reaccionar y los hidrocarburos C5 parcialmente convertidos a partir de la materia prima de C5 se pueden convertir adicionalmente en CPD.

La primera, segunda, tercera, y cuarta fracciones ricas en C5, si se producen, pueden contener hidrocarburos C6+, tales como ciclohexano, benceno, tolueno, y similares. Para prevenir la acumulación de tales componentes de C6+ en el producto de reacción en el primer reactor, es muy deseable que, antes de reciclarlos en el primer reactor, al menos una porción de los componentes de C6+ se separen y se eliminen de la corriente rica en C5 en un dispositivo de separación, tal como una columna de destilación, para producir una quinta corriente rica en C5 y una corriente rica en C6+. Por tanto, una quinta fracción rica en C5 purificada se recicla después en el primer reactor.

Formación de componentes de mezclas de mogas a partir de los componentes de C5+

El mogas es una mezcla que comprende hidrocarburos C4 a C12 que tiene un punto de ebullición normal inicial de alrededor de 35 °C y un punto de ebullición final de alrededor de 200 °C. El mogas se usa principalmente como combustible para motores de combustión interna en vehículos automóviles. Existen muchas especificaciones diferentes para el mogas, que han sido exigidas por diversas agencias gubernamentales locales, estatales, o nacionales. Un ejemplo es la presión de vapor de Reid (PVR) del producto de mogas final. La presión de vapor del mogas es una medida de su volatilidad, y las presiones de vapor elevadas dan como resultado emisiones evaporativas elevadas de hidrocarburos que forman esmog.

Desde el punto de vista del rendimiento, un atributo importante del mogas es su índice de octano. Los hidrocarburos parafínicos lineales (es decir, moléculas saturadas de cadena lineal) tienden a tener índices de octano menores que otros hidrocarburos tales como los compuestos aromáticos, las olefinas, y las parafinas ramificadas. Con ese fin, muchos de los procesos de refinación usados en las refinerías de petróleo están diseñados para producir hidrocarburos con estas últimas configuraciones moleculares. Por ejemplo, el reformado catalítico es un proceso industrial practicado de manera generalizada usado para convertir una alimentación de nafta que tiene en general bajos índices de octano en productos líquidos de alto octanaje para producir reservas de mezclas de calidad superior de mogas. El proceso convierte las parafinas y los naftenos en hidrocarburos aromáticos de alto octanaje. Sin embargo, el reformado catalítico de la nafta se limita a materias primas de C6+.

La conversión de n-pentano en isopentano (también denominado i-pentano) puede dar como resultado un incremento favorable del octanaje, pero también un incremento desfavorable de la PVR. La conversión de n-pentano en ciclopentilo y especies olefínicas internas - que se da en el primer reactor de la presente invención - incrementa favorablemente el octanaje y disminuye favorablemente la PVR. Las corrientes ricas en DCPD también se pueden hidrogenar parcialmente o completamente para producir un componente de mezcla de PVR baja/octanaje alto.

Por tanto, además o alternativamente, al menos una porción de la primera, segunda, tercera, cuarta, y quinta fracciones ricas en C5 y la corriente rica en C6+ descritas anteriormente, si se producen en el proceso de la presente invención, se pueden combinar opcionalmente con corrientes adicionales que contienen diolefinas (p.ej., nafta craqueada con vapor, nafta de fracción ligera, nafta de fracción pesada), y se pueden hidrogenar selectivamente para producir un componente de mogas. Debido a que la primera, segunda, tercera, cuarta, y quinta fracciones ricas en C5 contienen concentraciones elevadas de hidrocarburos C5 insaturados, que incluyen CPD y ciclopenteno, una vez hidrogenadas parcialmente tienden a tener mayor valor de octano y menor presión de vapor de Reid (PVR) que la materia prima de C5 saturada acíclica suministrada al primer reactor. Tal como se usa en la presente memoria, un proceso de "hidrogenación selectiva" es un tratamiento de una mezcla que comprende tanto diolefinas como monoolefinas con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación selectivo en condiciones de hidrogenación selectiva que favorecen la conversión de las diolefinas en monoolefinas frente a la conversión de monoolefinas en compuestos saturados. Tal hidrogenación selectiva se puede llevar a cabo en un reactor de hidrogenación que tiene un catalizador de hidrogenación cargado en su interior. Es muy deseable que el componente de mogas hidrogenado selectivamente comprenda diolefinas a una concentración total no mayor del 1,0 %p, respecto del peso total del componente de mogas. Por tanto, el componente de mogas se puede mezclar después con componentes de mogas adicionales para obtener un mogas con la composición y las propiedades deseadas.

Además o alternativamente, antes o después de la hidrogenación de las mismas, al menos una porción de la primera, segunda, tercera, cuarta, y quinta fracciones ricas en C5 descritas anteriormente, si se produjeron en el proceso de la presente invención, y/o una porción de sus productos hidrogenados, se pueden separar para obtener ciclopenteno, ciclopentano, 2-metil-1,3-butadieno, y/o 1,3-pentadieno de pureza elevada, cada uno de los cuales se puede usar o comercializar como materiales industriales valiosos.

Los ejemplos no limitantes del catalizador de hidrogenación incluyen: catalizadores basados en paladio o basados en níquel. Las condiciones de hidrogenación ejemplares incluyen: una temperatura en el intervalo de 30 - 250 °C y una presión en el intervalo de 1.700 - 5.500 kilopascales absolutos.

La presente invención se puede usar para convertir una materia prima de C5 de bajo valor en productos de mayor

valor de CPD, DCPD, componentes de mogas con un octanaje elevado y/o una PVR inferior, ciclopenteno, ciclopentano, 1,3-pentadieno, y similares, e hidrógeno.

Descripción según los dibujos

5 Los dibujos ilustran esquemáticamente los diagramas de flujo de bloques de el/los sistema(s) ejemplar(es) y el/los sub-sistema(s) de los mismos de la presente invención que funcionan para implementar el/los proceso(s) ejemplar(es) o aspectos de los mismos de la presente invención. Se debería entender que solamente se muestran los componentes principales en los dibujos. El equipo auxiliar, tal como válvulas de control, bombas, intercambiadores de calor, calderines, bucles de reciclaje, y similares, aunque no se muestran todos en todos los dibujos, se usan libremente a lo largo de todo el proceso para manipular las condiciones termodinámicas de la corriente y el equipo.

10 En el sistema 101 mostrado en la FIG. 1, una corriente 103 de materia prima de C5 que comprende n-pentano, p.ej., a al menos un 50 %p, se combina con una corriente 105 de co-materia prima de hidrógeno para formar una corriente 107 combinada, que se combina después con una tercera corriente 109 de reciclaje rica en C5 para formar una corriente 111 de alimentación combinada, que se alimenta en un primer reactor 113 (también indicado como R1). La proporción molar de hidrógeno respecto de la materia prima de C5 en la corriente 111 puede oscilar de 0,1 a 3,0, preferiblemente de 0,3 a 2,0, más preferiblemente de 0,5 a 1,5. Un objetivo importante de co-alimentar hidrógeno es prevenir la formación de coque sobre el catalizador, especialmente en ubicaciones donde el hidrógeno producido in situ está a una concentración relativamente baja. La corriente 105 puede comprender una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos C1-C4. Además o alternativamente, una corriente de hidrocarburos C1-C4, tal como una corriente 106 rica en metano, se puede alimentar en el reactor 113 en diversas ubicaciones del reactor, que incluyen, pero sin limitación, en la entrada de materia prima de C5 del reactor 113. El reactor 113 puede ser un reactor de lecho fijo con un lecho de catalizador 115 cargado en él. El catalizador 115 se elige de las composiciones descritas anteriormente. Las reacciones de los hidrocarburos C5 acíclicos en presencia de las partículas de catalizador son muy endotérmicas. Por tanto, el reactor 113 se calienta mediante calentamiento externo para mantener una temperatura interna en el intervalo de 450 °C a 800 °C. La velocidad espacial másica por hora está en el intervalo de 1 a 100 horas⁻¹. Una porción sustancial de los hidrocarburos C5 de la alimentación 111 se convierte en CPD y subproductos tales como diolefinas acíclicas, monoolefinas acíclicas, ciclopentano, ciclopenteno; componentes ligeros, que incluyen hidrógeno e hidrocarburos C1-C4; aromáticos monocíclicos; y aromáticos policíclicos a una conversión total de n-pentano en el intervalo del 50% al 99%. En la salida del primer reactor 113, se extrae un efluente 117 de hidrocarburos del primer reactor a una temperatura en el intervalo de 500 a 800 °C y a una presión absoluta total en el intervalo de 20 a 700 kilopascales absolutos.

El efluente 117 de hidrocarburos del primer reactor puede comprender CPD a una concentración total en el intervalo del 15 %p al 80 %p, respecto del peso total de hidrocarburos C5 en el efluente 117 de hidrocarburos del primer reactor. Una vez que sale del primer reactor 113, la corriente 117 de efluente de hidrocarburos del primer reactor se enfría rápidamente mediante uno o más intercambiadores de calor 119 para obtener una corriente 121 para evitar reacciones secundarias indeseables, tales como el craqueo térmico, la condensación de PNAs, y reacciones de Diels-Alder prematuras de especies diolefínicas reactivas, especialmente CPD. Se puede añadir una cantidad de aceite de lavado (no mostrado) antes y/o en el intercambiador 119 para ayudar a prevenir la formación de incrustaciones.

La corriente 121 enfriada y una corriente 125 de aceite de lavado se alimentan después en un recipiente de lavado 123, donde el efluente de hidrocarburos del primer reactor también se enfría para obtener una corriente 129 de efluente de hidrocarburos del primer reactor lavado. El aceite de lavado usado en el ejemplo mostrado en las FIGs. 1 y 2 comprende alquilnaftaleno(s) y/o alquilbenceno a una concentración total de al menos un 50 %p, aunque se puede usar otro aceite de lavado como se describió anteriormente. La corriente 129 comprende los componentes de C5 y los componentes ligeros del efluente de hidrocarburos del primer reactor. La corriente 129 también puede contener C6, C7, C8, y el aceite de lavado en cantidades significativas. También se obtiene una corriente inferior 127 de aceite de lavado, que comprende el aceite de lavado, aromáticos monocíclicos y aromáticos policíclicos, del recipiente de lavado 123.

La corriente superior 129, como efluente de hidrocarburos limpio del primer reactor, se suministra después a un primer sub-sistema de separación 131 (también indicado como SD1), donde se obtiene una primera corriente 133 rica en C5, una o más corrientes 134 ricas en C5 adicionales (una mostrada en la FIG. 1), y una corriente 161 de componentes ligeros que comprende hidrógeno e hidrocarburos C1-C4. Las corrientes 133 y 134 ricas en C5 están empobrecidas de manera ventajosa en hidrocarburos C1-C4. La corriente 133 puede comprender uno o más de C6, C7, C8+, y el aceite de lavado pesado en cantidades significativas. La corriente 134 comprende de manera deseable C6, C7, C8+, y el aceite de lavado pesado a concentraciones significativamente inferiores que la corriente 133. Preferiblemente, la corriente 134 está básicamente exenta de C10+ y del aceite de lavado pesado. La corriente 161 es bastante grande en volumen total, dada la cantidad de hidrógeno producida en el primer reactor 113. Para recuperar la cantidad significativa de componentes de C5 presentes en la corriente 161, la corriente 161 se pone en contacto adicionalmente con una corriente 165 de aceite de lavado en el recipiente 163 (a veces también denominado "desbutanizador" o "sección desbutanizadora") para obtener una corriente 167 que comprende H₂ e hidrocarburos C1-C4 y empobrecida en componentes de C5. La corriente 167 se puede separar adicionalmente usando diversos equipos y procesos (no mostrados), tales como PSA, RCPA, TSA, un método criogénico, y separación con membranas, para obtener uno o más de lo siguiente: (i) una corriente de H₂ de pureza elevada; (ii) una corriente de mezcla de H₂/hidrocarburos C1-

C4; y (iii) una corriente rica en hidrocarburos C1-C4.

La corriente 133, en la medida en que puede comprender uno o más de C6, tolueno, C8+, y el aceite de lavado pesado a concentración(es) significativa(s), se alimenta en una columna 135 de eliminación de aceite de lavado pesado junto con la corriente 127 descrita anteriormente, donde se obtiene una corriente superior 137 rica en C5 y empobrecida en C10+, y una corriente inferior 138 que comprende C7 y C8+. La corriente 138 se puede purificar en una columna de destilación posterior (no mostrada) para obtener una corriente rica en alquilnaftaleno, que se puede reciclar en el recipiente 163 y/o el recipiente de lavado 123 descritos anteriormente. Se debería intentar reducir las reacciones entre CPD y diolefinas acíclicas en el intercambiador de calor 119, los recipientes 123, 135, y la parte frontal del primer sub-sistema de separación 131. Sin embargo, debido a que tales reacciones secundarias pueden tener lugar en diversos grados, es muy deseable que la columna 135 se haga funcionar en condiciones tales que se favorezca la reacción de dimerización inversa frente a la dimerización, de forma que los componentes pesados, tales como DCPD, los productos de reacción entre DCPD y diolefinas acíclicas se conviertan en CPD y otros componentes de C5, y por lo tanto se recuperen al menos parcialmente CPD y otros componentes de C5 que de otra manera se perderían por las reacciones secundarias. Con ese fin, las condiciones en la columna 135 comprenden de manera ventajosa una temperatura en la parte inferior de la columna en el intervalo de 150 a 350 °C, preferiblemente de 170 a 260 °C, y una presión absoluta total en el intervalo de 3 psia a 50 psia (21 a 345 kilopascales absolutos), preferiblemente de 20 psia a 40 psia (138 a 276 kilopascales absolutos), y un tiempo de permanencia en el intervalo de 0,01 a 10 horas, preferiblemente de 0,1 a 4 horas.

La corriente 137 y la corriente 134, ambas ricas en C5 y empobrecidas en C10+, en conjunto como la primera fracción rica en C5 obtenida del primer sub-sistema de separación, se suministra después al segundo reactor 139 (también indicado como R2, y denominado primer reactor de dimerización) que funciona bajo un primer grupo de condiciones de dimerización para convertir una porción del CPD contenido en él en DCPD. El primer grupo de condiciones de dimerización comprende de manera ventajosa: una temperatura en el intervalo de 30 a 250 °C, preferiblemente de 70 a 140 °C, tal como de 90 a 130 °C, y una presión absoluta total en el intervalo de 50 psia a 1000 psia (345 a 6895 kilopascales absolutos), preferiblemente de 100 psia a 500 psia (689 a 3447 kilopascales absolutos), y un tiempo de permanencia en el intervalo de 1 a 220 minutos, preferiblemente de 20 a 200 minutos, tal como de 100 a 200 minutos. Tales condiciones se optimizan para favorecer la reacción de dimerización entre las moléculas de CPD y para minimizar las reacciones entre CPD y otras diolefinas.

A partir del reactor 139, un efluente 141 del segundo reactor que comprende CPD, otros hidrocarburos C5, y DCPD se alimenta después en un segundo dispositivo de separación 143 (SD2), que puede ser una columna de destilación. A partir de la columna 143, se obtiene una corriente 147 inferior de DCPD de pureza ultra-elevada y una corriente superior que comprende CPD y otros hidrocarburos C5. La corriente 147 puede comprender DCPD a una concentración de al menos un 95 %p, tal como un 96 %p, 98 %p, 99 %p, o incluso más, respecto del peso total de los hidrocarburos C10 de la corriente 147. La corriente 147 se puede purificar en una columna de destilación posterior (no mostrada) para obtener (1) un DCPD de pureza ultra-elevada, que comprende DCPD a una concentración de al menos un 95 %p, tal como un 96 %p, 98 %p, 99 %p, o incluso más, respecto del peso total de la corriente; (2) una corriente rica en aceite de lavado ligero, que se puede reciclar en el recipiente 163 y/o el recipiente de lavado 123 descrito anteriormente (no mostrado).

La corriente superior 145, que es la segunda fracción rica en C5 en el proceso de la presente invención, se alimenta después en un segundo reactor de dimerización 149 (el tercer reactor de la presente invención, R3) que se hace funcionar bajo un segundo grupo de condiciones de dimerización, donde el CPD restante de la corriente 147 se convierte parcialmente en DCPD. El segundo grupo de condiciones de dimerización comprende de manera ventajosa: una temperatura en el intervalo de 30 a 250 °C, preferiblemente de 100 a 140 °C, y una presión absoluta total en el intervalo de 50 psia a 1000 psia (345 a 6895 kilopascales absolutos), preferiblemente de 100 psia a 500 psia (689 a 3447 kilopascales absolutos), y un tiempo de permanencia en el intervalo de 1 a 300 minutos, preferiblemente de 150 a 300 minutos. Tales condiciones se optimizan para maximizar la recuperación del CPD restante a la vez que se consigue una producción según las especificaciones de una fracción de DCPD posterior.

A partir del reactor 149, un efluente 151 del tercer reactor que comprende CPD, otros hidrocarburos C5, y DCPD se alimenta después en un tercer dispositivo de separación 153 (SD3), que puede ser una columna de destilación. A partir de la columna 153, se obtiene una corriente 155 inferior de DCPD de pureza elevada y una corriente superior 157 que comprende CPD y otros hidrocarburos C5. La corriente 155 puede comprender DCPD a una concentración de al menos un 90 %p, tal como un 92 %p, 94 %p, 95 %p, o incluso más, respecto del peso total de los hidrocarburos C10 de la corriente 155. La corriente 155 se puede purificar en una columna de destilación posterior (no mostrada) para obtener (1) un DCPD de pureza elevada, que comprende DCPD a una concentración de al menos un 90 %p, tal como un 92 %p, 94 %p, 95 %p, o incluso más, respecto del peso total de la corriente; (2) una corriente rica en aceite de lavado ligero, que se puede reciclar en el recipiente 163 y/o el recipiente de lavado 123 descrito anteriormente (no mostrado).

Las corrientes de DCPD 147 y 155 se pueden comercializar o suministrar como productos. El usuario puede convertir de nuevo estas corrientes en CPD u otros compuestos, dependiendo de las aplicaciones establecidas.

La corriente superior 157, que es la tercera fracción rica en C5 del proceso de la presente invención, se puede alimentar

en un tercer reactor de dimerización (no mostrado), donde el CPD restante se puede convertir en una cantidad adicional de DCPD, que se puede separar y recuperar como una tercera fracción rica en DCPD en un cuarto dispositivo de separación (no mostrado), si se desea. Si se utiliza un tercer reactor de dimerización, los modos preferidos de funcionamiento para el primer reactor de dimerización y el segundo reactor de dimerización se pueden ajustar de manera ventajosa con el objetivo de producir productos de DCPD a unos niveles de calidad óptimos, cada uno con cantidades óptimas. En general, la tercera fracción rica en DCPD tendría una pureza inferior que la primera y segunda fracciones ricas en DCPD producidas antes en el proceso como se describió anteriormente.

Como se muestra en la FIG. 1, la tercera corriente 157 de fracciones ricas en C5 del tercer dispositivo de separación 153 se divide en dos corrientes 159 y 161. En la medida en que las corrientes 157, 159 y 161 pueden comprender C6+ además de hidrocarburos C5, la corriente 161 se separa después en la columna de destilación 163 para obtener una quinta corriente 165 rica en C5 que está empobrecida en C6+ y una corriente 167 rica en C6. La corriente 165 se puede reciclar después en el primer reactor 113 (R1) como la corriente 109, como se describió anteriormente. La corriente 167 se puede purgar o usarla en otras aplicaciones, tal como un componente de mogas sin tratar como se describe más adelante. Se ha descubierto que en esta realización particular, sin la columna de destilación 163, si la proporción en peso de la corriente 161 respecto de la corriente 159 es mayor que 0,4:0,6, puede darse la acumulación de especies C6+ en el sistema. Es muy deseable que la corriente 161 se someta a una purificación en la columna 163 antes de reciclarla en el primer reactor para eliminar tal restricción sobre la proporción de reciclaje.

La corriente 159 (y, opcionalmente, una porción de la primera corriente 137 de fracciones ricas en C5, y una porción de la segunda corriente 145 de fracciones ricas en C5, no mostradas en la FIG. 1) se pueden usar para muchos fines, debido a los muchos componentes útiles contenidos en ellas: CPD, ciclopentano, ciclopenteno, penteno, pentadieno, 2-metilbutadieno, y similares.

Por ejemplo, la corriente 159 (y otras corrientes de fracciones ricas en C5, y la corriente 167 rica en C6) se pueden convertir parcialmente o completamente en un componente de mogas mediante hidrogenación selectiva para convertir al menos una porción de los dienos en monoolefinas y/o compuestos saturados. Las concentraciones elevadas de ciclopentano y ciclopenteno en la corriente 159 tras la hidrogenación la hace especialmente adecuada para una mezcla de mogas debido al octanaje elevado y a los valores de presión de vapor de Reid inferiores de ciclopentano y ciclopenteno respecto de la materia prima inicial de hidrocarburo C5 acíclico, tal como n-pentano. La corriente 167 rica en C6 también se puede usar directamente como un componente de mogas tras la hidrogenación selectiva.

Como ejemplo adicional, antes o después de la hidrogenación selectiva, la corriente 159 (y otras corrientes de fracciones ricas en C5) se puede separar para obtener al menos una corriente pura de lo siguiente: ciclopentano, ciclopenteno, penteno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, y 2-metilbutadieno.

La FIG. 2 ilustra esquemáticamente un primer sub-sistema de separación 201 ejemplar útil en el proceso y el sistema de la presente invención, especialmente en el proceso ejemplar ilustrado en la FIG. 1. El primer sub-sistema de separación 201 de la FIG. 2 comprende un tren de compresión que incluye una compresión, enfriamiento y separación líquido/vapor en múltiples etapas. En el proceso de esta figura, la corriente superior 129 que comprende una mayoría del efluente del primer reactor limpiado obtenido de la columna 123 se alimenta primero en un compresor 203 de la primera etapa, a partir del cual se obtiene una corriente 205 a una presión mayor. La corriente 205 se enfría después mediante un intercambiador de calor 207 de la primera etapa para obtener una corriente 209 de mezcla líquido/vapor, que se alimenta en un dispositivo de separación 211 líquido/vapor de la primera etapa (tal como un tambor) para obtener una corriente 215 de líquido inferior de la primera etapa que comprende hidrocarburos C5, pero que está empobrecida en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4 y una corriente 213 de vapor superior de la primera etapa que comprende hidrocarburos C5 y es rica en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4. La corriente 213 se comprime después mediante un compresor 217 de la segunda etapa para obtener una corriente 219 con un presión incluso mayor, que se enfría después mediante un intercambiador de calor 221 de la segunda etapa para obtener una corriente 223 de mezcla líquido/vapor de temperatura inferior de la segunda etapa, que se separa en un dispositivo de separación 225 líquido/vapor de la segunda etapa (tal como un tambor) para obtener una corriente 229 de líquido inferior de la segunda etapa que comprende hidrocarburos C5, pero que está empobrecida en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4 y una corriente 227 de vapor de la segunda etapa que comprende hidrocarburos C5 y es rica en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4. La corriente 227 se comprime después mediante un compresor 231 de la tercera etapa para obtener una corriente 233 con una presión incluso mayor, que se enfría después mediante un intercambiador de calor 235 de la tercera etapa para obtener una corriente 237 de mezcla líquido/vapor de temperatura inferior de la tercera etapa, que se separa en un dispositivo de separación 239 líquido/vapor de la tercera etapa (tal como un tambor) para obtener una corriente 241 de líquido inferior de la tercera etapa que comprende hidrocarburos C5, pero que está empobrecida en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4 y una corriente 161 de vapor superior de la tercera etapa que es rica en hidrógeno e hidrocarburos C1-C4 y, opcionalmente, que comprende hidrocarburos C5 a una concentración inferior. La corriente 161 se alimenta después en un recipiente 163 como se ilustra en la FIG. 1 y se describió anteriormente.

Como se muestra en la FIG. 2, la corriente 215, en la medida en que puede comprender concentraciones significativas de al menos uno del aceite de lavado, C7 y C8+ (tal como DCPD), se puede alimentar en la columna 135 de eliminación de aceite de lavado pesado junto con la corriente 127, donde se procesa para obtener una corriente 137 rica en C5 empobrecida en aceite de lavado pesado, como se describió anteriormente con respecto a la FIG. 1. Las corrientes 229 y 241 posteriores, en la medida en que tienden a comprender concentraciones inferiores del aceite de lavado

pesado, C7 y C8+, se pueden combinar para formar una única corriente 134, que se combina después con la corriente 137 como la primera fracción rica en C5 alimentada directamente en el primer reactor de dimerización 139 (R2), como se ilustra en la FIG. 1.

5 Se contempla, aunque no se muestra, que las corrientes 215, 229, y 241, en la medida en que todas ellas pueden contener concentraciones significativas de al menos uno del aceite de lavado pesado, C7 y C8+ (tal como DCPD), se pueden suministrar a la columna 135 de eliminación de aceite de lavado pesado junto con la corriente 127, donde se obtiene la corriente 137 rica en C5 y se suministra al primer reactor de dimerización 139.

10 También se contempla, aunque no se muestra, que las corrientes 215, 229, y 241, en la medida en que pueden contener el aceite de lavado pesado, C7 y C8+ a concentraciones suficientemente bajas, si lo contienen, se pueden combinar con la corriente 137 y después suministrarlas directamente al primer reactor de dimerización 139.

15 La FIG. 3 ilustra esquemáticamente los detalles de un sub-sistema 301 de separación de fracciones ricas en componentes ligeros útil en el proceso y sistema ejemplares de la FIG. 1. En esta figura, la fracción 167 rica en componentes ligeros que sale del desbutanizador 163, de manera ventajosa empobrecida en hidrocarburos C5+, se alimenta en un dispositivo de separación 303, que puede ser uno o más de un PSA, un RCPSA, un TSA, un dispositivo de separación criogénica, un dispositivo de separación con membranas, y similares; y puede incluir instalaciones auxiliares tales como compresores, intercambiadores de calor, sistemas de refrigeración, y similares. A partir del dispositivo 303, se producen tres corrientes: (i) una corriente 305 de mezcla de hidrógeno-metano o hidrógeno-metano-etano, que se puede reciclar en el primer reactor, como al menos una porción o la totalidad de la corriente 105 de co-materia prima de hidrógeno/hidrocarburos ligeros; (ii) una corriente 307 de hidrógeno de pureza elevada, que puede comprender hidrógeno a una concentración de al menos un 96 %mol, 97 %mol, 98 %mol, 99 %mol, o incluso 99,5 %mol; y (iii) una corriente 309 rica en C1-C4, que puede estar empobrecida en hidrógeno y/o metano. La corriente 307 de hidrógeno de pureza elevada, que es muy valiosa, se puede utilizar en el proceso de renovación y reducción del catalizador, así como suministrarla a otras ubicaciones para el uso en otras aplicaciones. La corriente 309 se puede usar como combustible, fuente de gas licuado de petróleo, o craquearla adicionalmente para fabricar productos adicionales.

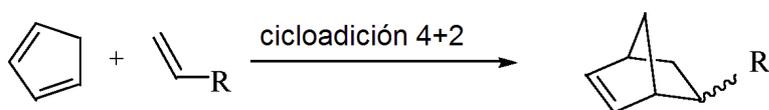
20 La FIG. 4 ilustra esquemáticamente los detalles de otro sub-sistema 401 de separación de fracciones ricas en componentes ligeros útil en el proceso y sistema ejemplares de la FIG. 1. En esta figura, la fracción 167 rica en componentes ligeros se alimenta en un dispositivo de separación 403 similar al dispositivo 303 anterior de la FIG. 3. A partir del dispositivo 403, se producen tres corrientes: (i) una corriente 405 de hidrógeno de pureza elevada, que puede comprender hidrógeno a una concentración de al menos un 96 %mol, 97 %mol, 98 %mol, 99 %mol, o incluso 99,5 %mol; (ii) una corriente 411 rica en metano o rica en etano; y (iii) una corriente 417 rica en C2-C4 o rica en C3-C4. La corriente 405 se divide en dos corrientes 407 y 409, y la corriente 407 se recicla como la corriente 105 de co-materia prima de hidrógeno en el primer reactor, y la corriente 409 se suministra a otros dispositivos, lo que incluye el uso en el proceso de renovación y reducción del catalizador. La corriente 411 se divide en dos corrientes 413 y 415, y la corriente 413 se suministra en el primer reactor como una corriente 106 de co-materia prima de metano o etano para incrementar la presión total del efluente 117 del primer reactor, y la corriente 415 se suministra a otros dispositivos como combustible, como materia prima para otros procesos tales como el craqueo, la producción de metanol, y similares. La corriente 417 se puede usar como combustible, fuente de gas licuado de petróleo, o craquearla adicionalmente para fabricar productos adicionales.

40 Aplicabilidad industrial

El efluente de hidrocarburos del primer reactor obtenido durante el proceso de conversión de C5 acíclico que contiene hidrocarburos C5 cíclicos, ramificados, y lineales y, opcionalmente, que contiene cualquier combinación de hidrógeno, C4 y subproductos más ligeros, o C6 y subproductos más pesados, es un producto valioso por sí solo. Preferiblemente, CPD y/o DCPD se pueden separar del efluente del reactor para obtener corrientes de productos purificados que son útiles en la producción de una diversidad de productos de gran valor.

Por ejemplo, una corriente de productos purificados que contiene un 50 %p o más, o preferiblemente un 60 %p o más de DCPD es útil para producir resinas de hidrocarburos, resinas de poliésteres insaturados, y materiales de tipo epoxi. Una corriente de productos purificados que contiene un 80 %p o más, o preferiblemente un 90 %p o más de CPD es útil para producir productos de reacción de Diels-Alder formados de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (I):

50 Esquema I

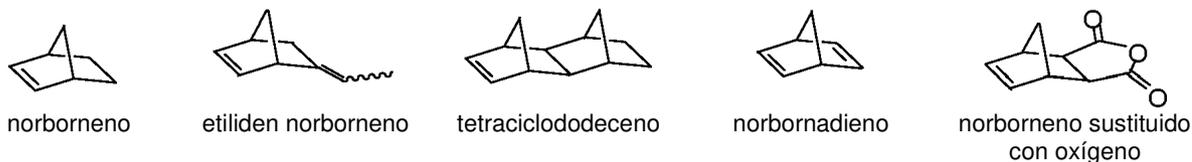


Producto de reacción de Diels-Alder.

donde R es un heteroátomo o heteroátomo sustituido, radical hidrocarbilo C1-C50 sustituido o sin sustituir (a menudo un radical hidrocarbilo que contiene enlaces dobles), un radical aromático, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, los radicales o grupos sustituidos contienen uno o más elementos de los Grupos 13-17,

preferiblemente de los Grupos 15 o 16, más preferiblemente nitrógeno, oxígeno, o azufre. Además del producto de reacción de Diels-Alder de monoolefina representado en el Esquema (I), se puede usar una corriente de productos purificados que contiene un 80 %p o más, o preferiblemente un 90 %p o más de CPD para formar productos de reacción de Diels-Alder de CPD con uno o más de lo siguiente: otra molécula de CPD, dienos conjugados, acetilenos, alenos, olefinas disustituidas, olefinas trisustituidas, olefinas cíclicas, y las versiones sustituidas de lo anterior. Los productos de reacción de Diels-Alder preferidos incluyen norborneno, etiliden norborneno, norbornenos sustituidos (lo que incluye los norbornenos que contienen oxígeno), norbornadienos, y tetraciclododeceno, como se ilustra en las estructuras siguientes:

5



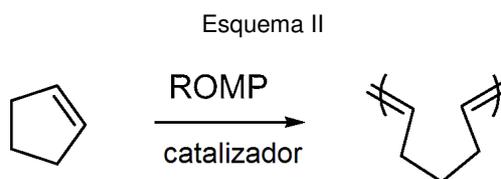
10 Los productos de reacción de Diels-Alder anteriores son útiles para producir polímeros y copolímeros de olefinas cíclicas copolimerizadas con olefinas tales como etileno. El copolímero de olefina cíclica resultante y los productos del polímero de olefina cíclica son útiles en una diversidad de aplicaciones, p.ej., en películas para envasado.

Una corriente de producto purificado que contiene un 99 %p o más de DCPD es útil para producir polímeros de DCPD mediante el uso, por ejemplo, de catalizadores de polimerización mediante metátesis con apertura de anillos (ROMP). Los productos de polímeros de DCPD son útiles para dar forma a artículos, especialmente partes moldeadas, p.ej., palas de aerogeneradores y piezas de automóvil.

15

También se pueden separar componentes adicionales a partir del efluente del reactor y usarlos en la formación de productos de gran valor. Por ejemplo, el ciclopenteno separado es útil para producir policiclopenteno, también conocido como polipentenámero, como se representa en el Esquema (II).

20



El ciclopentano separado es útil como agente de soplado y como disolvente. Los productos de C₅ lineales y ramificados son útiles para la conversión en olefinas superiores y alcoholes. Los productos de C₅ cíclicos y acíclicos, opcionalmente tras la hidrogenación, son útiles como potenciadores del octanaje y componentes de mezclas de combustible para transporte.

25

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos no limitantes 1-8 ilustran la invención. Los Ejemplos 1-6 se obtienen usando una simulación. En estos ejemplos, los primeros efluentes de reactor respectivos se alimentan a continuación en la sección de enfriamiento/lavado (123), una sección de tren de compresión (SD1, 131), y una sección de desbutanización (163) de maneras similares a las discutidas anteriormente. Todas las fracciones ricas en C₅ recuperadas producidas a partir de la sección de enfriamiento/lavado (135), la sección del tren de compresión (SD1, 131), y la sección de desbutanización (163) se envían a la columna (135) de eliminación de aceite de lavado pesado, y posteriormente a un primer reactor de dimerización (R2, 139), una columna de recuperación (SD2, 143) de DCPD de pureza ultra-elevada, un segundo reactor de dimerización (R3, 149), y después una columna de recuperación (SD3, 153) de DCPD de pureza elevada.

30

35

Ejemplo 1

En este ejemplo, un efluente de hidrocarburos del primer reactor producido a partir de una materia prima de n-pentano puro, una co-materia prima de hidrógeno puro con una proporción molar 1:2 de hidrógeno/n-pentano, sin co-alimentación de un hidrocarburo ligero o reciclaje de ninguna fracción rica en C₅ posterior en el primer reactor. La temperatura del proceso, la presión, la velocidad espacial másica por hora, y el peso molecular a la entrada del reactor son 475 °C, 62 psia (401,9 kilopascales absolutos), 15 hr⁻¹, y 49,01 g/mol, respectivamente. La temperatura y la presión a la salida del reactor son 575 °C y 10 psia (68,9 kilopascales absolutos), respectivamente. Las reacciones generan 1,87 moles adicionales de moléculas en el efluente del primer reactor que sale por mol de moléculas en el material de alimentación total a la entrada. Esta expansión molar de 1,87 veces tiene el efecto de reducir el peso molecular y la densidad de la mezcla de corrientes de 49,01 g/mol a la entrada a 27,05 g/mol a la salida, y de 3,08 kg/m³ a la entrada a 0,26 kg/m³ a la salida, respectivamente. Se calcula que la caída de presión desde la entrada hasta la salida del primer reactor es de alrededor de 52 psi (359 kilopascales). La composición del efluente del primer reactor a la salida

40

45

se proporciona más adelante en la Tabla I.

La tercera fracción rica en C5 completa se usa como mezcla de mogas para producir mogas, y la composición de la mezcla de mogas también se proporciona más adelante en la Tabla I.

5 En este ejemplo, para producir 100 toneladas de CPD en la corriente 117, se alimenta un peso total de 403 toneladas de n-pentano en el sistema (que representa un rendimiento de CPD total del 24,8 %p, respecto de todo el peso de la alimentación de n-pentano), se produce un peso total de 13,1 toneladas de hidrógeno, se produce un peso total de 82 toneladas de DCPD UHP con un nivel de pureza que supera el 99,0 %p (corriente 147), se produce un peso total de 11 toneladas de DCPD con un nivel de pureza que supera el 90,0 %p (corriente 155), y se produce un peso total de 238 toneladas de mezcla de mogas.

10 Ejemplo 2

La temperatura y presión a la entrada y la salida del reactor siguen siendo iguales que en el Ejemplo 1 anterior. Sin embargo, en este ejemplo, una corriente rica en C5, producida como un 35% de la tercera fracción rica en C5 obtenida separando el efluente del tercer reactor producido a partir de un segundo reactor de dimerización descrito anteriormente, se recicla en el primer reactor, donde se mezcla con n-pentano antes de alimentarlo en el primer reactor.
15 Se co-alimenta hidrógeno a una proporción molar de H_2 /(todos los hidrocarburos C5 excepto (hidrocarburos iso-C5 y CPD)) de 1:2. Se ha descubierto experimentalmente que la ruta de reacción desde los hidrocarburos iso-C5 hasta CPD está inhibida cinéticamente en las condiciones de reacción. La composición de la alimentación total en el primer reactor se proporciona más adelante en la Tabla I.

20 El 65% restante de la tercera fracción rica en C5 se usa como mezcla de mogas para producir mogas. La composición de la mezcla de mogas también se proporciona más adelante en la Tabla I.

En este ejemplo, para producir 100 toneladas de CPD en la corriente 117, se alimenta un peso total de 308 toneladas de alimentación de n-pentano en el sistema (lo que representa un rendimiento de CPD del 32,5 %p, respecto del peso total de la alimentación de n-pentano), se produce un peso total de 11,7 toneladas de hidrógeno, se produce un peso total de 85 toneladas de DCPD UHP (corriente 147) con un nivel de pureza que supera el 99,0 %p, se produce un
25 peso total de 8 toneladas de DCPD (corriente 155) con un nivel de pureza que supera el 90,0 %p, y se produce un peso total de 146 toneladas de mezcla de mogas.

Para producir la misma cantidad de CPD, el Ejemplo 2 (con un reciclaje del 35% de la tercera fracción rica en C5 al primer reactor) requiere un 23,4% menos de alimentación de n-pentano nuevo que el Ejemplo 1 (sin reciclaje de ninguna fracción rica en C5 al primer reactor).

30 Para producir la misma cantidad de CPD, el Ejemplo 2 produce un 10,8% menos de hidrógeno que el Ejemplo 1, debido a que usa una alimentación parcialmente insaturada frente a una alimentación completamente saturada. Esto tiene el beneficio de tener caudales volumétricos reducidos en el/los reactor(es) y el equipo posterior. Por ejemplo, el primer reactor del Ejemplo 2 muestra una reducción del 7,8% del flujo volumétrico respecto del Ejemplo 1. Esto puede tener un impacto significativo sobre el tamaño del equipo de la(s) torre(s) de enfriamiento, compresor(es) de gas, y
35 desbutanizador(es) posteriores.

Los cambios de entalpía de la corriente a través del primer reactor también muestran una reducción significativa en el Ejemplo 2 en comparación con el Ejemplo 1. Esto se traduce en una reducción del 10,9 % en el encendido del horno en el Ejemplo 2, lo que puede tener un impacto significativo en el tamaño del equipo de el/los reactor(es) y en los
40 costes de combustible. La cantidad de calor necesaria para mantener las reacciones endotérmicas en el primer reactor es comparativamente inferior al usar una materia prima de C5 parcialmente convertida.

Para producir 100 toneladas de CPD, el Ejemplo 2 muestra un 38,6 %p de reducción de materiales desviados a la producción de mogas. Además, a partir de la Tabla I se puede observar que la corriente de mogas del Ejemplo 2 tiene un valor de octanaje ligeramente mayor del subproducto de C5+ que en el Ejemplo 1, debido a que los productos de isomerización y aromatización más limitados cinéticamente se concentrarán en una corriente más pequeña de
45 subproductos.

Por tanto, evidentemente, puede ser ventajoso reciclar al menos parte de las corrientes que contienen C5 en el/los reactor(es) de CPD. Esto es especialmente beneficioso si se reduce la demanda de los hidrocarburos C5 parcialmente convertidos, p.ej., durante ciertas estaciones, cuando la especificación de PVR del mogas limita la cantidad de hidrocarburos C5 que se pueden mezclar. Esto permite que la planta continúe funcionando a las velocidades de
50 productos de DCPD deseadas con cantidades inferiores de co-productos.

ES 2 818 624 T3

Tabla I

Componente	Composición total de la alimentación (%p)		Composición del efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida (%p)		Composición de la mezcla de mogas (%p)	
	Ejemplo		Ejemplo		Ejemplo	
	1	2	1	2	1	2
Hidrógeno	1,30	1,30	4,51	4,28	-	-
Metano	0,00	0,00	1,50	1,34	-	-
Etileno	0,00	0,00	0,11	0,10	-	-
Etano	0,00	0,01	0,97	0,87	-	-
Propileno	0,00	0,04	0,73	0,70	0,04	0,07
Propano	0,00	0,06	0,75	0,72	0,05	0,08
Isobutano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Isobutileno	0,00	0,03	0,14	0,16	0,03	0,05
1-buteno	0,00	0,18	0,73	0,82	0,14	0,27
1,3-butadieno	0,00	0,05	0,19	0,22	0,04	0,07
n-butano	0,00	0,22	0,79	0,93	0,17	0,33
t-2-buteno	0,00	0,23	0,80	0,94	0,18	0,35
c-2-buteno	0,00	0,18	0,58	0,70	0,13	0,27
3-metil-1-buteno	0,00	0,02	0,05	0,06	0,01	0,03
1,4-pentadieno	0,00	0,02	0,05	0,05	0,01	0,02
Isopentano	0,00	0,10	0,22	0,30	0,06	0,14
1-penteno	0,00	1,28	3,99	3,98	1,19	1,95
2-metil-1-buteno	0,00	0,09	0,19	0,26	0,06	0,13
Isopreno	0,00	0,02	0,06	0,08	0,01	0,03
n-pentano	98,70	88,73	32,64	30,87	9,81	15,27
t-2-penteno	0,00	2,51	7,72	7,67	2,34	3,81
c-2-penteno	0,00	1,41	4,35	4,31	1,32	2,14
2-metil-2-buteno	0,00	0,15	0,33	0,46	0,10	0,23
CPD	0,00	0,17	24,51	25,57	0,08	0,25
t-1,3-pentadieno	0,00	0,91	2,78	2,81	0,82	1,38
c-1,3-pentadieno	0,00	0,74	2,28	2,32	0,67	1,12
Ciclopenteno	0,00	1,14	3,43	3,51	1,03	1,73
Ciclopentano	0,00	0,18	0,56	0,56	0,17	0,27
Benceno	0,00	0,25	0,72	0,89	0,19	0,37
Tolueno	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
Meta-xileno	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-

ES 2 818 624 T3

(continuado)

DCPD	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
Di-isopreno	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
Naftaleno	0,00	0,00	2,45	2,55	-	-
Metilnaftaleno	0,00	0,000	0,00	0,00	-	-
Antraceno	0,00	0,00	1,70	1,77	-	-
Pireno	0,00	0,00	0,19	0,20	-	-
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ejemplo 3

- 5 En este ejemplo profético, obtenido mediante simulación, se puede obtener una tercera fracción rica en C5 modelo usada como mezcla de mogas y un componente de mogas parcialmente hidrogenado correspondiente que tiene las siguientes composiciones de la Tabla II:

Tabla II

Componentes	Concentración en (%p)	
	Tercera fracción rica en C5	Hidrogenación post-selectiva
Propileno	0,22	0,22
Propano	0,27	0,27
Isobutano	0,00	0,00
Isobutileno	0,14	0,14
1-buteno	0,75	0,81
1,3-butadieno	0,21	0,00
n-butano	0,91	0,91
t-2-buteno	0,95	1,01
c-2-buteno	0,72	0,79
3-metil-1-buteno	0,07	0,07
1,4-pentadieno	0,07	0,00
Isopentano	0,34	0,34
1-penteno	6,36	9,11
2-metil-1-buteno	0,30	0,32
Isopreno	0,05	0,00
n-pentano	52,59	52,59
t-2-penteno	12,54	15,21
c-2-penteno	7,08	9,75
2-metil-2-buteno	0,54	0,56
Ciclopentadieno	0,44	0,00

(continuado)

t-1,3-pentadieno	4,41	0,00
c-1,3-pentadieno	3,61	0,00
Ciclopenteno	5,54	5,98
Ciclopentano	0,90	0,90
Benceno	1,01	1,01
C10 (dímeros)	0,00	0,00
Total	100,00	100,00

Ejemplo 4

5 En este ejemplo, el reactor, las temperaturas a la entrada y la salida del reactor, la cantidad molar de hidrocarburo C5 (n-pentano solamente) en la alimentación, y la cantidad molar de co-materia prima de hidrógeno son iguales que en el Ejemplo 1 anterior. Sin embargo, una co-materia prima de metano adicional a una proporción molar 1:1 con respecto a la co-materia prima de hidrocarburo C5 e hidrógeno también se mezcla con el hidrocarburo C5 e hidrógeno antes de alimentarla en el primer reactor, lo que lleva la presión absoluta total en la entrada a alrededor de 81 psia (558 kilopascales, presión absoluta). Esto da como resultado que la presión total a la salida se eleve a 20 psia (137,9 kilopascales, presión absoluta), un nivel suficiente para mantener la presión de succión de los compresores posteriores por encima de la presión atmosférica, y de ese modo se evita considerablemente que el aire y el oxígeno entren en el sistema. La presión parcial de las especies que participan en la reacción y la temperatura a la salida siguen siendo sustancialmente las mismas a 10 psia (presión de 68,9 kilopascales absolutos), y 575 °C, respectivamente. La caída de la presión desde la entrada hasta la salida del primer reactor en este ejemplo inventivo es 61 psi (420 kilopascales, absolutos), en comparación con 49 psi (338 kilopascales, absolutos) en el ejemplo comparativo anterior.

10 Las observaciones experimentales de los presentes inventores indicaron que se puede conseguir una estrecha aproximación a las conversiones termodinámicas con o sin co-alimentar un hidrocarburo C1-C4 en el primer reactor en las condiciones de conversión especificadas anteriormente. Esto sugiere que, en este caso ejemplar, se puede conseguir un progreso similar de la reacción y una estructura de rendimiento neto (a los del Ejemplo 1 anterior) para la fracción de hidrocarburos C5 del efluente de reactor. La co-materia prima tanto de hidrógeno como de metano se puede obtener y reciclar de la fracción rica en componentes ligeros obtenida del primer sub-sistema de separación (el tren de compresión).

15 La necesidad de mayor presión en la entrada y del volumen de recirculación involucrado en este Ejemplo 4 puede dar como resultado un coste ligeramente mayor de bombeo de alimentación de hidrocarburos líquidos y un coste mayor de compresión asociados al movimiento de la mezcla de gases (es decir, co-materia prima de hidrógeno y C1-C4). También se puede observar que la presión parcial de los reactivos, concretamente n-pentano, comienza a un nivel inferior de alrededor de 28 psia (193 kilopascales absolutos) a la entrada en este Ejemplo 4, en contraste con alrededor de 62 psia (427 kilopascales absolutos) en el Ejemplo 1. Esta reducción de 2,2 veces en la presión parcial de pentano es deseable desde un punto de vista de la fuerza impulsora termodinámica.

Ejemplo 5

20 En este ejemplo, se produjo un efluente del primer reactor a partir de una materia prima de n-pentano puro, una co-materia prima de hidrógeno puro con una proporción molar de 1:1 de hidrógeno/n-pentano. Se co-alimenta metano como hidrocarburo ligero o se recicla de fracciones ricas en C5 posteriores al primer reactor, a una proporción molar 4:1 de metano/n-pentano. La temperatura del proceso, la presión, la velocidad espacial másica por hora, y el peso molecular a la entrada del reactor son 475 °C, 62 psia (401,9 kilopascales absolutos), una velocidad espacial másica por hora inferior que en el Ejemplo 1 para conseguir una aproximación más cercana al equilibrio termodinámico, y 49,01 g/mol, respectivamente. La temperatura y la presión a la salida del reactor son 575 °C y 20 psia (137,8 kilopascales absolutos), respectivamente. En este ejemplo, el sistema de reacción también emplea un sistema catalítico diferente del Ejemplo 1. Las reacciones generan 1,34 moles adicionales de moléculas en el efluente del primer reactor que sale por mol de moléculas en el material de alimentación total a la entrada. Esta expansión molar de 1,34 veces tiene el efecto de reducir el peso molecular y la densidad de la mezcla de corrientes de 22,97 g/mol a la entrada a 17,13 g/mol a la salida, y de 1,53 kg/m³ a la entrada a 0,33 kg/m³ a la salida, respectivamente. La caída de presión desde la entrada hasta la salida del primer reactor se calcula para que sea de alrededor de 40 psi (276 kilopascales). La composición del efluente del primer reactor a la salida se proporciona más adelante en la Tabla III.

25 La tercera fracción rica en C5 completa se usa como mezcla de mogas para producir mogas, y la composición de la mezcla de mogas también se proporciona más adelante en la Tabla III.

5 En este ejemplo, para producir 100 toneladas de CPD en la corriente 117, se alimenta un peso total de 223 toneladas de n-pentano en el sistema (que representa un rendimiento de CPD total del 45,0 %p, respecto de todo el peso de la alimentación de n-pentano), se produce un peso total de 24,0 toneladas de hidrógeno, se produce un peso total de 54 toneladas de DCPD UHP con un nivel de pureza que supera el 99,0 %p (corriente 147), se produce un peso total de 44 toneladas de DCPD con un nivel de pureza que supera el 90,0 %p (corriente 155), y se produce un peso total de 77 toneladas de mezcla de mogas.

10 En este ejemplo, el consumo de gas combustible en la sección de reacción se incrementa de 19 kta (sin co-alimentación de metano) a 25 kta (con co-alimentación de metano). El incremento se debe al calor sensible de la co-alimentación de metano adicional que pasa a través de los reactores. Por otra parte, con el beneficio de que el metano incrementa la presión total a la salida del reactor de 10 psia (sin co-alimentación de metano) a 20 psia (con co-alimentación de metano), es necesaria 1 etapa de compresión menos para conseguir comunicar la misma presión objetivo a la sección de desbutanización. Esto podría conducir a un ahorro significativo de costes de capital.

Tabla III

Componente	Composición total de la alimentación (%p)	Composición del efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida (%p)	Composición de la mezcla de mogas (%p)
Hidrógeno	1,48	4,27	-
Metano	46,5	47,62	0,01
Etileno	0,00	0,06	-
Etano	0,00	1,30	0,05
Propileno	0,00	0,53	0,13
Propano	0,00	1,22	0,38
Isobutano	0,00	0,02	0,03
Isobutileno	0,00	0,12	0,17
1-buteno	0,00	0,38	0,53
1,3-butadieno	0,00	0,02	0,03
n-butano	0,00	0,87	1,72
t-2-buteno	0,00	0,43	0,90
c-2-buteno	0,00	0,33	0,79
3-metil-1-buteno	0,00	0,13	0,60
1,4-pentadieno	0,00	0,08	0,38
Isopentano	0,00	0,29	1,46
1-penteno	0,00	0,91	4,62
2-metil-1-buteno	0,00	0,50	2,55
Isopreno	0,00	0,23	1,10
n-pentano	52,0	2,90	14,33
t-2-penteno	0,00	2,23	11,37
c-2-penteno	0,00	1,13	5,78
2-metil-2-buteno	0,00	0,80	4,09
CPD	0,00	23,31	1,97
t-1,3-pentadieno	0,00	0,60	2,96

(continuado)

c-1,3-pentadieno	0,00	0,50	2,43
Ciclopenteno	0,00	6,54	32,99
Ciclopentano	0,00	1,68	7,97
Benceno	0,00	0,26	0,01
Tolueno	0,00	0,20	-
Meta-xileno	0,00	0,03	-
DCPD	0,00	0,00	-
Di-isopreno	0,00	0,00	-
Naftaleno	0,00	0,46	-
Metilnaftaleno	0,00	0,04	-
Antraceno	0,00	0,00	-
Pireno	0,00	0,00	-
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Ejemplo 6

5 En este ejemplo profético, obtenido mediante simulación, se puede obtener una tercera fracción rica en C5 modelo usada como mezcla de mogas y un componente de mogas parcialmente hidrogenado correspondiente que tiene las siguientes composiciones de la Tabla IV.

Tabla IV

Componentes	Concentración en (%p)	
	Tercera fracción rica en C5	Hidrogenación post-selectiva
Propileno	0,13	0,08
Propano	0,38	0,26
Isobutano	0,03	0,02
Isobutileno	0,17	0,15
1-buteno	0,53	0,49
1,3-butadieno	0,03	0,00
n-butano	1,72	1,53
t-2-buteno	0,90	0,81
c-2-buteno	0,79	0,71
3-metil-1-buteno	0,60	0,57
1,4-pentadieno	0,38	0,00
Isopentano	1,46	1,43
1-penteno	4,62	4,93
2-metil-1-buteno	2,55	3,07

(continuado)

Isopreno	1,10	0,00
n-pentano	14,33	14,30
t-2-penteno	11,37	14,41
c-2-penteno	5,78	8,29
2-metil-2-buteno	4,09	4,64
Ciclopentadieno	1,97	0,08
t-1,3-pentadieno	2,96	0,00
c-1,3-pentadieno	2,43	0,00
Ciclopenteno	32,99	35,52
Ciclopentano	7,97	8,14
Benceno	0,01	0,01
C10 (dímeros)	0,00	0,00
Total	100,00	100,00

Ejemplo 7 - Síntesis de composición catalítica de ZSM-5

- 5 Se preparó una mezcla de síntesis con un ~20,3% de sólidos a partir de 10.000 g de agua desionizada (DI), 600 g de disolución de NaOH del 50%, 25 g de disolución de aluminato sódico del 45%, 730 g de disolución de n-propil amina del 100%, 80 g de cristales de siembra de ZSM-5, y 3.190 g de Ultrasil PM™. La sílice modificada se mezcló en un balde de 18,9 L y después se cargó en un autoclave de 18,9 L después de mezclarla. La mezcla de síntesis tuvo la siguiente composición molar:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	~ 470
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	~ 12,1
OH/SiO_2	~ 0,16
Na/SiO_2	~ 0,16
n-PA/Si	~ 0,25.

- 10 La mezcla de síntesis se mezcló y se hizo reaccionar a 230 °F (110 °C) a 250 rpm durante 72 horas. El producto resultante se filtró y se lavó con agua DI y después se secó en el horno a ~ 250 °F (121 °C) durante la noche. Una porción de los cristales tal como se sintetizaron se convirtieron (para la caracterización) en la forma de hidrógeno mediante tres intercambios de iones con una disolución de nitrato de amonio a temperatura ambiente, seguido de secado a 250 °F (121 °C) y calcinación a 1000 °F (540 °C) durante 6 horas. Los cristales de ZSM-5 resultantes tuvieron una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ~ 414, un área superficial total (AS)/(AS de microporos + AS de mesoporos) de 490 (440 + 51) m^2/g , adsorción de hexano de 117 mg/g y un valor Alfa (tal como se mide con la forma protonada) de 31. Una segunda porción del material se usó tal como se sintetizó para la impregnación con Pt.

- 20 Un ZSM-5 que tuvo una proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 414 y un contenido de sodio del 0,38 %p se calcinó durante 6 horas en nitrógeno a 900 °F (482 °C). Tras enfriarla, la muestra se volvió a calentar a 900 °F (482 °C) en nitrógeno y se mantuvo durante tres horas. La atmósfera se cambió después gradualmente hasta un 1,1, 2,1, 4,2, y 8,4% de oxígeno en cuatro incrementos por etapas. Cada etapa se mantuvo durante 30 minutos. La temperatura se incrementó a 1000 °F (540 °C), el contenido de oxígeno se incrementó al 16,8%, y el material se mantuvo a 1000 °F (540 °C) durante 6 horas. Tras enfriarlo, se añadió un 0,5 %p de Pt por medio de una impregnación por humedad incipiente mediante el uso de una disolución acuosa de hidróxido de tetraamin platino. La composición catalítica se secó al aire a temperatura ambiente durante 2 horas, después a 250 °F (121 °C) durante 4 horas, y por último se calcinó al aire a 660 °F (349 °C) durante 3 horas. El polvo de la composición catalítica se prensó (15 toneladas), se trituró, y se tamizó para obtener un tamaño de partículas de malla 20-40.

Ejemplo 8 - Evaluación del rendimiento de la composición catalítica

El material anterior del Ejemplo 7 se evaluó con respecto al rendimiento. La composición catalítica (0,5 g) se mezcló físicamente con cuarzo (1,5 g, malla 60-80) y se cargó en un reactor. La composición catalítica se secó durante 1 hora bajo He (100 mL/min, 30 psig (207 kPa), 250 °C), y después se redujo durante 1 hora bajo H₂ (200 mL/min, 30 psig (207 kPa), 500 °C). La composición catalítica se ensayó después con respecto al rendimiento con una alimentación de n-pentano, H₂, y He de equilibrio, en general a 550 °C - 600 °C, 5,0 psia (35 kPa-a) de C₅H₁₂, 1,0 molar H₂:C₅H₁₂, 14,7 h⁻¹ de WHSV, y 30 psig (207 kPa) en total. Se ensayó la estabilidad de la composición catalítica y la regenerabilidad tras los ensayos iniciales a una temperatura de 550 °C a 600 °C mediante tratamiento con H₂ (200 mL/min, 30 psig (207 kPa), 650 °C) durante 5 horas, y después volviendo a ensayar el rendimiento a 600 °C.

- 5 Se produce ciclopentadieno y tres equivalentes de hidrógeno mediante deshidrogenación y ciclación de n-pentano (Ecuación 1). Esto se consigue haciendo fluir n-pentano sobre una composición catalítica en estado sólido, que contiene Pt, a una temperatura elevada. El rendimiento de ZSM-5 (414:1)/0,5% de Pt del Ejemplo 7 se evaluó respecto de la conversión de n-pentano, la producción de C₅ cíclico (cC5), los rendimientos de craqueo, y la estabilidad. Estos resultados se resumen en la Tabla V, Tabla VI, Tabla VII, y Tabla VIII.



Tabla V

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%mol)					Rendimiento (%mol)					
		C5H12	cC5	CPD	C1	C2-4	iC5	cC5	CPD	C1	C2-4	iC5
545	71	33	20	11	21	4,4	24	14	8,1	15	3,1	1,0
570	80	37	26	13	22	3,7	30	21	10	17	3,0	1,1
595	84	40	32	13	22	3,1	34	26	11	18	2,6	1,1
595, tras H2	76	38	30	16	22	2,4	29	23	12	17	1,8	1,0

Tabla VI

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%mol)				Rendimiento (%mol)			
		C5H12	iC5	iC5o	iC5=	iC5==	iC5	iC5o	iC5=
545	71	4,4	1,1	3,2	0,04	3,1	0,8	2,3	0,03
570	80	3,7	0,8	2,8	0,05	3,0	0,7	2,3	0,04
595	84	3,1	0,7	2,4	0,05	2,6	0,6	2,0	0,05
595, tras H2	76	2,4	0,6	1,8	0,04	1,8	0,5	1,4	0,03

20

Tabla VII

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (% C)					Rendimiento (% C)					
		C5H12	cC5	CPD	C1	C2-4	iC5	cC5	CPD	C1	C2-4	iC5
545	71	40	24	2,8	15	5,3	28	17	2,0	11	3,7	2,2
570	80	45	32	3,1	16	4,5	36	26	2,5	13	3,6	2,3
595	84	50	39	3,3	16	3,8	42	33	2,8	14	3,2	2,5
595, tras H2	76	48	38	4,1	17	3,0	37	29	3,1	13	2,3	2,3

Tabla VIII

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (% C)				Rendimiento (% C)			
		iC5	iC5o	iC5=	iC5==	iC5	iC5o	iC5=	iC5==
545	71	5,3	1,4	3,8	0,05	3,7	1,0	2,7	0,04
570	80	4,5	1,0	3,5	0,06	3,6	0,8	2,8	0,04
595	84	3,8	0,8	2,9	0,07	3,2	0,7	2,5	0,06
595, tras H2	76	3,0	0,8	2,2	0,05	2,3	0,6	1,7	0,03

Las Tablas V y VII muestran la conversión de n-pentano y la selectividad y el rendimiento de C5 cíclico, CPD, iso-C5, C1, y los productos de craqueo de C2-4 a temperaturas variables (valores medios a lo largo de 8 horas a cada temperatura) para una composición catalítica de 0,5 g de ZSM-5(Si:Al₂ en proporción molar 414:1)/0,5%p de Pt en condiciones de 5,0 psia (35 kPa-a) de C₅H₁₂, 1:1 molar de H₂:C₅, 14,7 h⁻¹ de WHSV, 45 psia (310 kPa-a) totales. En la Tabla V, las selectividades y los rendimientos se expresan en porcentaje molar para el C5 cíclico, CPD, iso-C5, C1, y C2-4 respectivos de los hidrocarburos formados; es decir, la selectividad molar es igual a los moles de C5 cíclico, CPD, C1, y C2-4 respectivos formados dividido por los moles totales de pentano convertido. En la Tabla VII, las selectividades y los rendimientos se expresan en porcentaje de carbono para el C5 cíclico, CPD, iso-C5, C1, y C2-4 respectivos de los hidrocarburos formados; es decir, la selectividad de carbono es igual a los moles de carbono de C5 cíclico, CPD, iso-C5, C1, y C2-4 respectivos formados dividido por los moles totales de carbono del pentano convertido. Como se puede observar, las Tablas V y VII muestran una conversión mayor del 80% de pentano, a una WHSV elevada, y una selectividad del 40% hacia las especies de C5 cíclicas a 595 °C. Aunque no es el producto final específico, el ciclopentano y el ciclopenteno se pueden reciclar para producir CPD.

Las Tablas VI y VIII especifican adicionalmente los componentes de iC5 individuales, que se muestran como las cantidades totales en las Tablas V y VII. iC5o es iso-pentano; que incluye 2-metil butano y 3-metil butano. iC5= son isopentenos, que incluyen 2-metil buteno y 3-metil buteno. iC5== son iso-pentadienos; que incluyen 2-metil butadieno y 3-metil butadieno. Estos resultados muestran los niveles bajos de iso-pentadienos que son posibles con el catalizador ejemplar.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de ciclopentadieno (CPD) y/o dicitopentadieno (DCPD), y el proceso comprende:
- 5 (I) alimentar una materia prima de C5 que comprende al menos un hidrocarburo C5 acíclico y una co-materia prima de hidrocarburos ligeros que comprende al menos un hidrocarburo de C1 a C4 en un primer reactor;
- 10 (II) poner en contacto el al menos un hidrocarburo C5 acíclico con un catalizador en condiciones de conversión para obtener un efluente de hidrocarburos del primer reactor desde una salida del primer reactor que comprende: componentes de C5 que incluyen CPD y diolefinas acíclicas; componentes ligeros que incluyen hidrógeno e hidrocarburos C1-C4; aromáticos monocíclicos; y aromáticos policíclicos;
- en el que se proporciona suficiente co-materia prima de hidrocarburos ligeros en la etapa (I), de forma que:
- la presión absoluta total del efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es P(fre);
- 15 la presión parcial total de los hidrocarburos C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es P(C5);
- la presión parcial de hidrógeno en el efluente de hidrocarburos del primer reactor a la salida es P(H2);
- donde $[P(C5) + P(H2)] \div P(fre) \leq 0,90$; y
- P(fre) es mayor que 100 kilopascales absolutos; y
- 20 en el que el dicitopentadieno es obtenible a partir de ciclopentadieno por medio de una condensación de Diels-Alder.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la suma total de P(C5) y P(H2) no es mayor que 95 kilopascales absolutos; y P(fre) es al menos 110 kilopascales absolutos.
3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la suma total de P(C5) y P(H2) no es mayor que 50 kilopascales absolutos; y P(fre) es al menos 110 kilopascales absolutos.
- 25 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos una porción de la co-materia prima de hidrocarburos ligeros se recupera directamente o indirectamente del efluente de hidrocarburos del primer reactor.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que también se suministra hidrógeno al primer reactor en la etapa (I).
- 30 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que al menos una porción del hidrógeno se recupera directamente o indirectamente del efluente de hidrocarburos del primer reactor.
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que al menos una porción del hidrógeno y la co-materia prima de hidrocarburos ligeros se recuperan del efluente de hidrocarburos del primer reactor en forma de una mezcla de los mismos y después se reciclan en el primer reactor en forma de una mezcla de los mismos.
- 35 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además (III) separar el efluente de hidrocarburos del primer reactor para producir (i) una fracción rica en componentes ligeros y (ii) una primera fracción rica en C5 que comprende CPD.
9. El proceso de la reivindicación 8, que comprende además (IV) separar al menos una porción de la fracción rica en componentes ligeros para obtener una fracción rica en hidrógeno y al menos una fracción rica en C1 a C4.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que, en la etapa (IV), se obtiene una fracción rica en hidrógeno, una fracción rica en metano, y una fracción rica en C2 a C4.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que:
- una primera porción de la fracción rica en hidrógeno se suministra al primer reactor;
- 45 una segunda porción de la fracción rica en hidrógeno se suministra a un dispositivo que difiere del primer reactor;
- una primera porción de la fracción rica en metano se suministra al primer reactor;

una segunda porción de la fracción rica en metano se suministra a un dispositivo que difiere del primer reactor;
y

una porción de la fracción rica en C2-C4 se suministra a un dispositivo que difiere del primer reactor.

5 12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la cantidad molar total de metano en (i) la segunda porción de la fracción rica en hidrógeno; (ii) la segunda porción de la fracción rica en metano; y (iii) la primera porción de la fracción rica en C2 a C4 es igual a la cantidad molar de metano producida en la etapa (II).

13. El proceso de la reivindicación 1, en el que el efluente de hidrocarburos del primer reactor comprende CPD a una concentración de C(CPD)1 %p y diolefinas acíclicas a una concentración total de C(ADO)1 %p, ambas basadas en el peso total de hidrocarburos C5 en el efluente de hidrocarburos del primer reactor; y $C(\text{CPD})1/C(\text{ADO})1 \geq 1,5$.

10 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la co-materia prima de hidrocarburos ligeros comprende metano, etano, etileno, y mezclas de los mismos.

15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que, en la etapa (I), se alimenta hidrógeno en el primer reactor, y la proporción molar de hidrógeno respecto de la materia prima de C5 alimentada en el primer reactor está en un intervalo de 0,1 a 3,0.

15

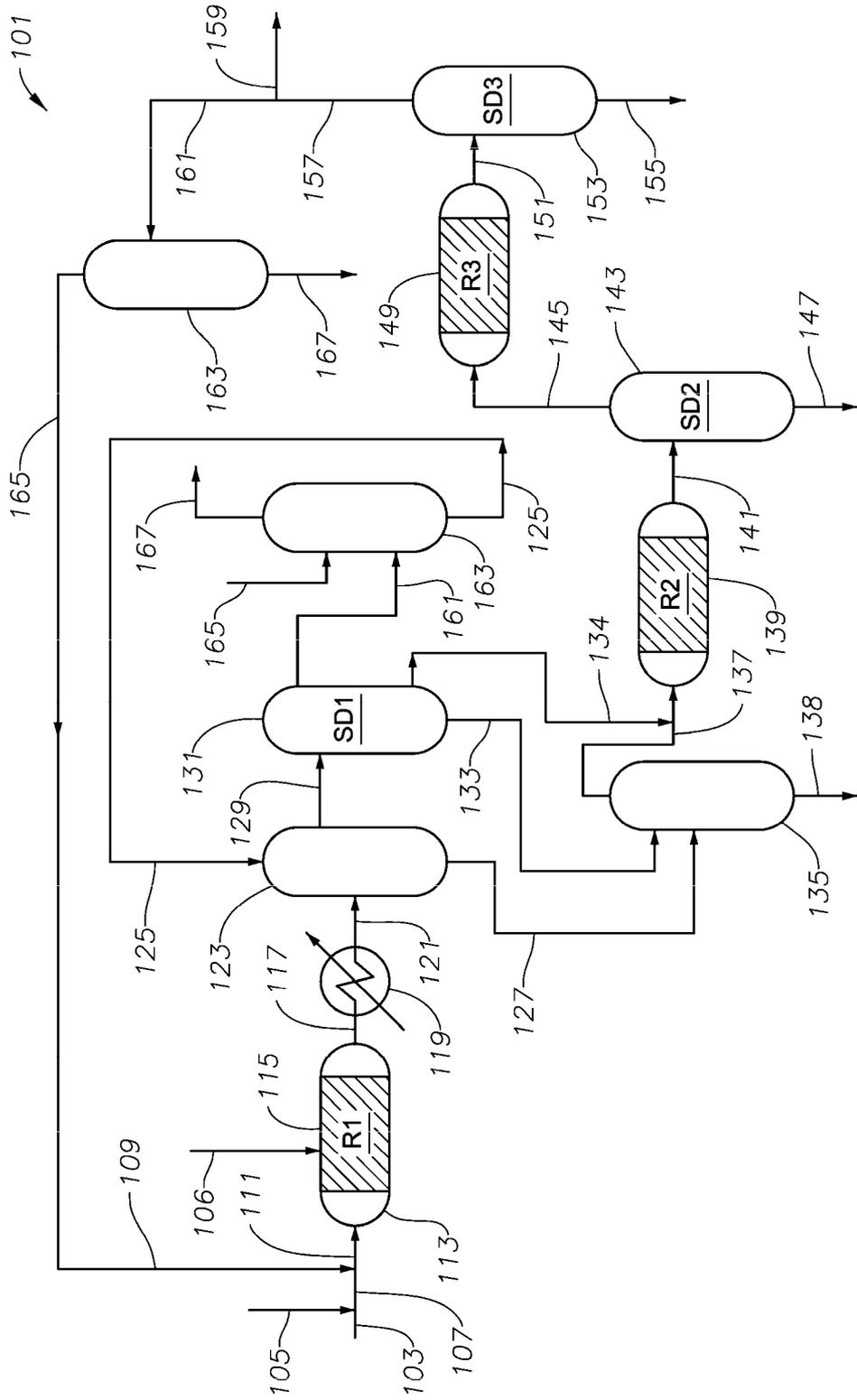


FIG. 1

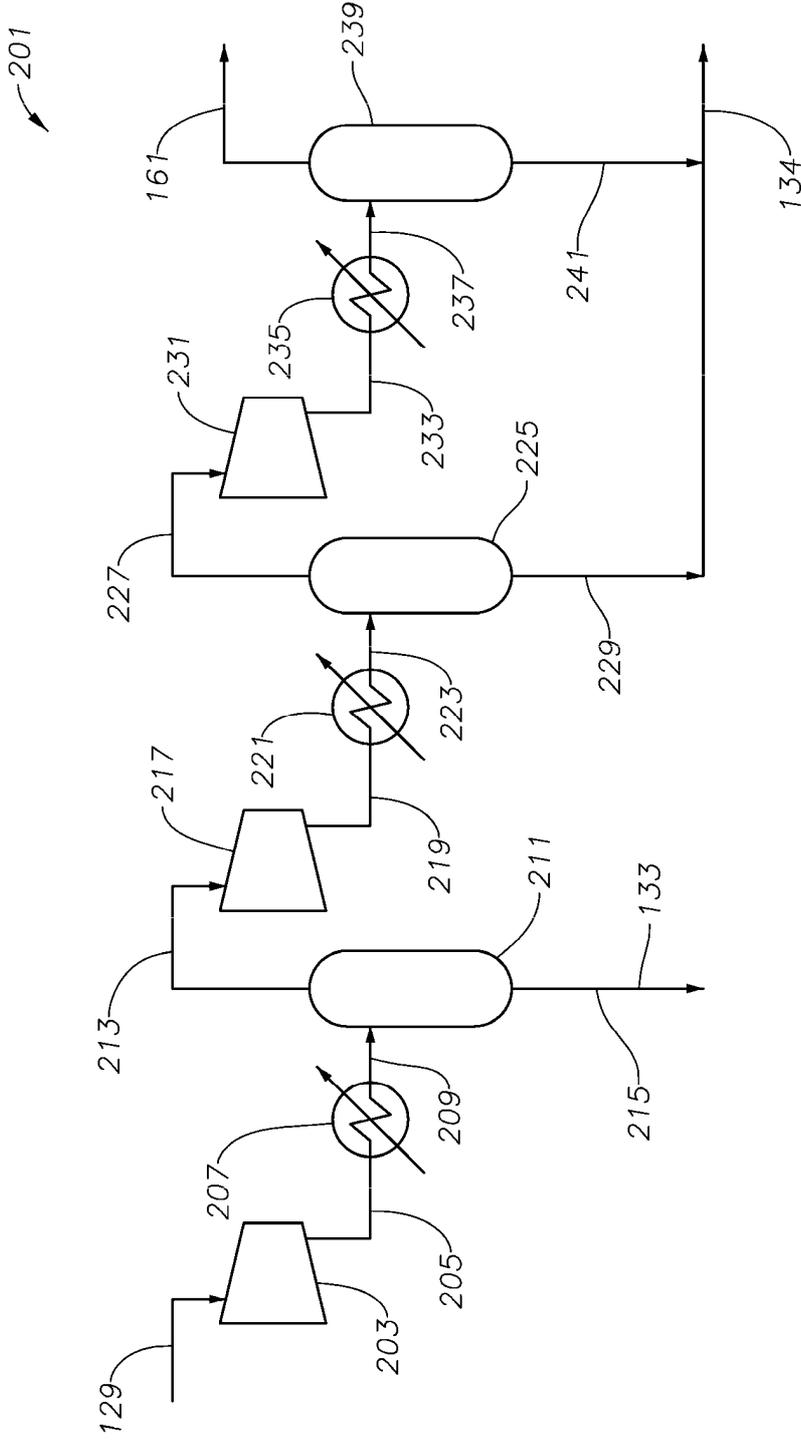


FIG. 2

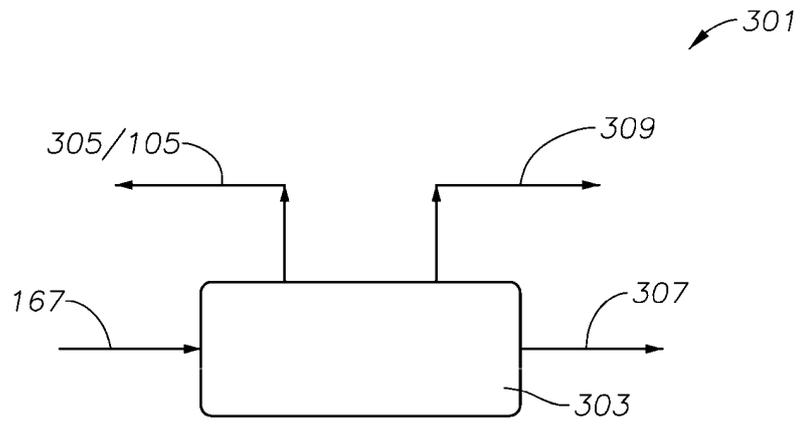


FIG. 3

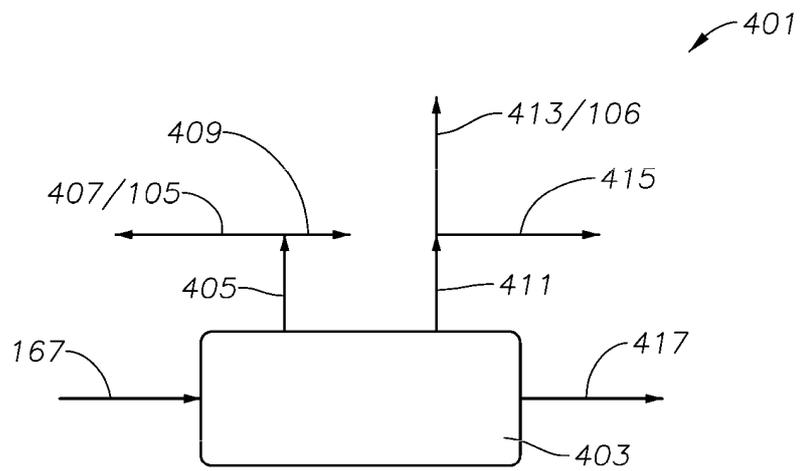


FIG. 4