

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 767**

51 Int. Cl.:

C07C 5/373 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 13/15 (2006.01)

B01J 29/44 (2006.01)

B01J 29/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2016 PCT/US2016/056007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17078891**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2016 E 16862661 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3371135**

54 Título: **Turbina de gas integrada y procedimiento de sistema de conversión**

30 Prioridad:

04.11.2015 US 201562250674 P

02.02.2016 EP 16153715

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

27.04.2021

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(100.0%)

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

72 Inventor/es:

**IACCINO, LARRY, L. y
LEMOINE, ROMAIN, O.V.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 821 767 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

Turbina de gas integrada y procedimiento de sistema de conversión

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a turbinas de gas y reactores de tubos calentados por convección integrados, y a su uso en un procedimiento para generar energía y para la conversión de materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en un producto que comprende compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos.

Antecedentes de la invención

10 El ciclopentadieno (CPD) y su dímero dicitriclopentadieno (DCPD) son materias primas muy deseadas que se utilizan en toda la industria química en una amplia gama de productos tales como materiales poliméricos, resinas de poliéster, cauchos sintéticos, disolventes, combustibles, aditivos de combustibles, etc. El ciclopentadieno (CPD) es actualmente un subproducto menor del craqueo con vapor de agua alimentado con líquidos (por ejemplo, nafta y alimentaciones más pesadas). A medida que las nuevas y existentes instalaciones de craqueo con vapor de agua cambian a alimentaciones más ligeras, se produce menos CPD mientras aumenta la demanda de CPD. El alto costo debido a limitaciones de suministro afecta el uso potencial del producto final de CPD en polímeros. Se podría producir más productos poliméricos basados en CPD si se pudiera producir CPD adicional en tasas sin restricciones y preferiblemente a un costo menor que la recuperación a partir del craqueo con vapor de agua. La coproducción de otros hidrocarburos C5 cíclicos también es deseable. El ciclopentano y el ciclopenteno pueden tener un alto valor como disolventes, a la vez que el ciclopenteno puede usarse como un comonomero para producir polímeros y como material de partida para otros productos químicos de alto valor.

20 Sería ventajoso poder producir compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos incluyendo CPD como producto principal a partir de abundante materia prima tipo hidrocarburos C5 utilizando un sistema catalizador para producir CPD mientras se minimiza la producción de subproductos ligeros tipo hidrocarburos (C4-). Si bien se podría preferir un contenido de hidrógeno más bajo (por ejemplo, compuestos cíclicos, alquenos y dialquenos) porque se reduce la endotermia de reacción y se mejoran las restricciones termodinámicas sobre la conversión, los compuestos no saturados son más caros que las materias primas saturadas. La estructura esquelética lineal de los compuestos tipo hidrocarburos C5 se prefiere a las estructuras esqueléticas ramificadas de los compuestos tipo hidrocarburos C5 debido a la química de la reacción y al menor valor de los hidrocarburos C5 lineales en relación con los C5 ramificados (debido a las diferencias de octanaje). Existe una abundancia de hidrocarburos C5 a partir de gas no convencional y petróleo de esquisto bituminoso, así como un uso reducido en combustibles para motores debido a los estrictos requisitos de emisiones. La materia prima tipo hidrocarburos C5 también puede derivarse de bioalimentaciones.

35 Actualmente se utilizan diversas tecnologías de deshidrogenación catalítica para producir mono y diolefinas a partir de alcanos C3 y C4, pero no mono-olefinas o di-olefinas cíclicas. Un procedimiento típico utiliza Pt/Sn soportado sobre alúmina como catalizador activo. Otro procedimiento útil utiliza cromia sobre alúmina. Véase, B. V. Vora, "Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes", Topics in Catalysis, vol. 55, págs. 1297-1308, 2012; y J. C. Bricker, "Advances Catalytic Dehydrogenation Technologies for Production of Olefins", Topics in Catalysis, vol. 55, págs. 1309-1314, 2012.

40 Todavía otro procedimiento común usa Pt/Sn soportado sobre Zn y/o aluminato de Ca para obtener propano deshidrogenado. Si bien estos procedimientos tienen éxito en la deshidrogenación de alcanos, no realizan la ciclación que es crítica para producir CPD. Los catalizadores de Pt-Sn/alúmina y Pt-Sn/aluminato exhiben una conversión moderada de n-pentano, pero dicho catalizador tiene poca selectividad y rendimiento para productos tipo hidrocarburos C5 cíclicos.

45 Los catalizadores de Pt soportados sobre alúmina clorada se usan para reformar nafta de bajo octanaje a aromáticos tales como benceno y tolueno. Véase el documento US 3.953.368 (Sinfelt), "Polymetallic Cluster Compositions Useful as Hydrocarbon Conversion Catalysts". Si bien estos catalizadores son efectivos en la deshidrogenación y ciclación de hidrocarburos C6 y alcanos superiores para formar anillos aromáticos C6, son menos efectivos en la conversión de hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos. Estos catalizadores de Pt soportados sobre alúmina clorada exhiben bajos rendimientos de hidrocarburos C5 cíclicos y muestran desactivación dentro de las primeras dos horas de tiempo de operación. La ciclación de alcanos C6 y C7 se ve favorecida por la formación de un anillo aromático, lo que no ocurre en la ciclación de alcanos C5. Este efecto puede deberse en parte al calor de formación mucho mayor de CPD, un hidrocarburo C5 cíclico, en comparación con el benceno, un hidrocarburo C6 cíclico, y el tolueno, un hidrocarburo C7 cíclico. Esto también lo exhiben Pt/Ir y Pt/Sn soportados sobre alúmina clorada. Aunque estos catalizadores sobre alúmina realizan tanto la deshidrogenación como la ciclación de especies C6+ para formar anillos aromáticos C6, se necesitará un catalizador diferente para convertir un hidrocarburo C5 acíclico en uno C5 cíclico.

55 Los catalizadores de ZSM-5 que contienen Ga se utilizan en un procedimiento para producir compuestos aromáticos a partir de parafinas ligeras. Un estudio de Kanazirev et al. mostró que el n-pentano se convierte fácilmente sobre Ga₂O₃/H-ZSM-5. Véase Kanazirev et al., "Conversion of C8 aromatics and n-pentane over Ga₂O₃/H-ZSM-5

- mechanically mixed catalysts", *Catalysis Letters*, vol. 9, págs. 35-42, 1991. No se informó que se produjera ningún hidrocarburo C5 cíclico mientras que se produjeron más que 6% en peso de aromáticos a 440°C y una WHSV de 1,8 h⁻¹. También se ha demostrado que los catalizadores de Mo/ZSM-5 deshidrogenan y/o ciclan parafinas, especialmente metano. Véase, Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang y M. Xie, "Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts", *Catalysis Letters*, vol. 30, págs. 135-149, 1994. Se demostró una alta conversión de n-pentano usando Mo/ZSM-5 sin producción de hidrocarburos C5 cíclicos y alto rendimiento en productos de craqueo. Esto muestra que los catalizadores basados en ZSM-5 pueden convertir parafinas en un anillo C6, pero no necesariamente producir un anillo C5.
- El documento US 5.254.787 (Dessau) introdujo el catalizador NU-87 utilizado en la deshidrogenación de parafinas. Se demostró que este catalizador deshidrogenó hidrocarburos C2-C6+ para producir sus análogos insaturados. En esta patente se hizo explícita una distinción entre alcanos C2-5 y C6+: la deshidrogenación de alcanos C2-5 produjo mono-olefinas o di-olefinas lineales o ramificadas, mientras que la deshidrogenación de alcanos C6+ produjo aromáticos. El documento US 5.192.728 (Dessau) implica una química similar, pero con un material microporoso cristalino que contiene estaño. Al igual que con el catalizador NU-87, solo se demostró que la deshidrogenación de hidrocarburos C5 produce mono-olefinas o di-olefinas lineales o ramificadas y no CPD.
- El documento US 5.284.986 (Dessau) introdujo un procedimiento de doble etapa para la producción de ciclopentano y ciclopenteno a partir de n-pentano. Se realizó un ejemplo en el que la primera etapa implicó la deshidrogenación y la deshidrociclación de n-pentano en una mezcla de parafinas, mono-olefinas y di-olefinas, y naftenos sobre un catalizador de Pt/Sn-ZSM-5. Esta mezcla se introdujo luego en un reactor de segunda etapa que consistía en un catalizador de Pd/Sn-ZSM-5 donde los dienos, especialmente el CPD, se convirtieron en olefinas e hidrocarburos saturados. El ciclopenteno era el producto deseado en este procedimiento, mientras que el CPD era un subproducto no deseado. Se realizó un ejemplo comparativo sobre catalizadores de Pt/Sn-ZSM-5 a temperaturas variables, y se discute a continuación.
- Los documentos US 2.438.398; US 2.438.399; US 2.438.400; US 2.438.401; US 2.438.402; US 2.438.403; y US 2.438.404 (Kennedy) describieron la producción de CPD a partir de 1,3-pentadieno sobre diversos catalizadores. Las bajas presiones de operación, la baja conversión por paso y la baja selectividad hacen que este procedimiento sea indeseable. Además, el 1,3-pentadieno no es una materia prima fácilmente disponible, a diferencia del n-pentano. Véase también, Kennedy et al., "Formation of Cyclopentadiene from 1,3-pentadiene", *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 42, págs. 547-552, 1950.
- Fel'dblyum et al. en "Cyclization and dehydrocyclization of C5 hydrocarbons over platinum nanocatalysts and in the presence of hydrogen sulfide", *Doklady Chemistry*, vol. 424, págs. 27-30, 200, informaron de la producción de CPD a partir de 1,3-pentadieno, n-penteno y n-pentano. Los rendimientos de CPD fueron tan altos como 53%, 35% y 21% para la conversión de 1,3-pentadieno, n-penteno y n-pentano, respectivamente, a 600°C sobre Pt 2%/SiO₂. Aunque se observó la producción inicial de CPD, se observó una desactivación drástica del catalizador dentro de los primeros minutos de la reacción. Los experimentos realizados con sílice que contiene Pt muestran una conversión moderada de n-pentano respecto a Pt-Sn/SiO₂, pero con poca selectividad y rendimiento de productos tipo hidrocarburos C5 cíclicos. El uso de H₂S como un promotor de ciclación de 1,3-pentadieno fue presentado por Fel'dblyum, *infra*, así como en Marcinkowski, "Isomerization and Dehydrogenation of 1,3-Pentadiene", M.S., Universidad de Florida Central, 1977. Marcinkowski mostró 80% de conversión de 1,3-pentadieno con 80% de selectividad a CPD con H₂S a 700°C. La alta temperatura, la materia prima limitada y el potencial de los productos que contienen azufre que luego necesitarían ser separados por lavado hacen que este procedimiento sea indeseable.
- Lopez et al. en "n-Pentane Hydroisomerization on Pt containing HZSM-5, HBEA y SAPO-11", *Catalysis Letters*, vol. 122, págs. 267-273, 2008, estudiaron reacciones de n-pentano sobre zeolitas que contienen Pt, incluyendo H-ZSM-5. A temperaturas intermedias (250-400°C), informaron de la eficiente hidroisomerización de n-pentano sobre las Pt-zeolitas sin tratar de la formación de ciclopentenos. Es deseable evitar esta química perjudicial ya que los hidrocarburos C5 ramificados no producen hidrocarburos C5 cíclicos tan eficientemente como los hidrocarburos C5 lineales, como se trató anteriormente.
- Li et al. en "Catalytic Dehydroisomerization of n-alkanes to isoalkenes", *Journal of Catalysis*, vol. 255, págs. 134-137, 2008, también estudiaron la deshidrogenación de n-pentano en zeolitas que contienen Pt en las que el Al había sido sustituido isomórficamente con Fe. Estos catalizadores de Pt/[Fe]ZSM-5 fueron eficientes deshidrogenantes e isomerizantes de n-pentano, pero, en las condiciones de reacción utilizadas, no se produjo ningún hidrocarburo C5 cíclico y se produjo una isomerización esquelética indeseable.
- El documento US 5,633,421 describe un procedimiento para deshidrogenar parafinas C2-C5 para obtener las olefinas correspondientes. Similarmente, el documento US 2,982,798 describe un procedimiento para deshidrogenar un hidrocarburo alifático que contiene 3 a 6, inclusive, átomos de carbono. Sin embargo, ni el documento US 5,633,421 ni el US 2,982,798 describen la producción de CPD a partir de hidrocarburos C5 acíclicos, que son deseables como materia prima porque son abundantes y de bajo costo.
- El documento US 7,536,863 describe un ciclo combinado en el que parte de la corriente de gas de escape de la

turbina de gas se recicla a la turbina de gas y el resto de la corriente de gas de escape de la turbina de gas se expulsa del ciclo. El documento DE 25 35 809 A1 describe un procedimiento catalítico para convertir pentano lineal en hidrocarburos C5 cíclicos, en particular la conversión en ciclopentano, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos resultantes también pueden comprender ciclopentadieno. El documento US 2003/0110693 A1 describe un procedimiento para aumentar la producción de producto que se forma en un reactor que tiene una sección de combustión en la cual el combustible se quema para producir calor para impulsar una reacción endotérmica que ocurre dentro de una sección de reacción. El documento US 2003/0101651 A1 describe un procedimiento para una reacción endotérmica que incluye llevar a cabo una reacción exotérmica en la que se quema un combustible para generar calor para transferirlo a una materia prima sujeta a una reacción endotérmica. El documento US 2005/255350 A1 describe un aparato de utilización de energía que incluye un dispositivo de reacción endotérmica para realizar la reacción endotérmica de deshidrogenación de un compuesto orgánico. En International Journal of Engineering Research & Technology 2014, páginas 820 a 825, Abotorab et al. describen el uso de turbinas de gas para producir energía mientras que simultáneamente se utiliza el gas de escape caliente y rico en oxígeno como aire de combustión en los hornos de craqueo. El documento US 4,912,282 A describe un procedimiento para la operación de una planta para el craqueo de hidrocarburos, en cuyo procedimiento los hidrocarburos en los hornos de craqueo se calientan indirectamente por el calor incurrido en la combustión de un medio de calentamiento con un gas que contiene oxígeno. El documento US 3,053,914 A describe un método para efectuar la regeneración catalítica, método que incluye regenerar el catalizador y suministrar el calor necesario a la zona de reacción de un procedimiento de deshidrogenación.

Además, existen muchos retos en el diseño de un procedimiento específico de producción de CPD. Por ejemplo, la reacción que convierte los hidrocarburos C5 en CPD es extremadamente endotérmica y se ve favorecida por la baja presión y la alta temperatura, pero puede producirse el craqueo significativo de n-pentano y otros hidrocarburos C5 a temperaturas relativamente bajas (p. ej., 450°C-500°C). Otros retos incluyen la pérdida de actividad del catalizador debido a la coquización durante el procedimiento y el procesamiento adicional necesario para eliminar el coque del catalizador, y la incapacidad de usar gas que contiene oxígeno para proporcionar directamente la entrada de calor al reactor sin dañar el catalizador.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de un procedimiento para convertir una materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos no aromáticos, particularmente ciclopentadieno, preferiblemente en tasas y condiciones comerciales. Además, existe la necesidad de un procedimiento catalítico dirigido a la producción de ciclopentadieno que genere ciclopentadieno con alto rendimiento a partir de abundantes materias primas tipo hidrocarburos C5 sin una producción excesiva de productos craqueados C4 y con propiedades aceptables de envejecimiento del catalizador. Además, existe la necesidad de procedimientos y sistemas de reactores para la producción deliberada de CPD a partir de hidrocarburos C5 acíclicos, que abordan los retos descritos anteriormente. Además, existe la necesidad de procedimientos eficientes integrados y sistemas de reactores para la coproducción de energía y de CPD deliberadamente.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, que incluyen, pero no se limitan a, ciclopentadieno ("CPD"), en donde el procedimiento comprende:

- a) comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;
- b) oxidar combustible con la corriente de gas comprimido para producir una corriente de gas caliente;
- c) proporcionar una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;
- d) poner en contacto la materia prima con la composición catalítica en tubos de reactor paralelos mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de gas caliente a la superficie exterior de las paredes de los tubos del reactor;
- e) obtener el efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno;
- f) suspender el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y reducir la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente;
- g) proporcionar un gas de renovación que comprende H₂;
- h) poner en contacto el gas de renovación con la composición de catalizador para eliminar al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador; y
- i) suspender el suministro de un gas de renovación y reanudar el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y aumentar la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente.

Preferiblemente, la oxidación de b) se puede realizar en una turbina, celda de combustible, horno, caldera, quemador con exceso de aire, lecho fluido y/u otro dispositivo de combustión conocido. El combustible puede ser sólido (por ej., carbón), líquido (por ej., fuelóleo), gas (por ej., H₂, metano, gas natural, etc.) o una mezcla de los mismos.

5 En particular, el procedimiento de acuerdo con la presente invención es un procedimiento integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en donde:

b) el combustible oxidante se logra quemando gas combustible con la corriente de gas comprimido en una turbina para producir energía en la turbina y una corriente de escape de la turbina

10 Además, se describe un procedimiento integrado para generar electricidad y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos en un reactor calentado por convección, en donde el procedimiento comprende:

a) comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;

b) oxidar gas combustible con la corriente de gas comprimido en una celda de combustible para producir electricidad y una corriente de gas caliente;

c) proporcionar una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;

15 d) poner en contacto la materia prima con la composición de catalizador en tubos del reactor paralelos mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de gas caliente a la superficie exterior de la pared de los tubos del reactor; y

e) obtener el efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos, en el que los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno.

20 Además, se describe un procedimiento integrado para generar vapor de agua y convertir un hidrocarburo C5 acíclico en un hidrocarburo C5 cíclico en un reactor calentado por convección, en donde el procedimiento comprende:

a) comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;

b) oxidar gas combustible con la corriente de combustible en una caldera para producir vapor de agua y una corriente de gas caliente;

25 c) proporcionar una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;

d) poner en contacto la materia prima con la composición de catalizador en tubos del reactor paralelos mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de gas caliente a la superficie exterior de la pared de los tubos del reactor; y

30 e) obtener el efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno.

En un aspecto de la invención, los tubos del reactor tienen un perfil de temperatura inverso. En otro aspecto de la invención, los tubos del reactor tienen un perfil de temperatura isotérmico o sustancialmente isotérmico.

35 En otro aspecto de la invención, la materia prima y la corriente de gas caliente, tal como la corriente de escape de la turbina, fluyen en la misma dirección proporcionando un flujo de calor cerca de la entrada que es mayor que el flujo de calor cerca de la salida de los tubos del reactor.

En otro aspecto más de la invención comprende además usar la energía de la turbina para: i) poner en marcha un generador que produce energía eléctrica y/o ii) poner en marcha un compresor.

40 Todavía otro aspecto más de la invención comprende: i) proporcionar dos o más pluralidades de tubo(s) del reactor paralelo(s), tubos del reactor que comprenden la composición de catalizador y ii) proporcionar un gas de renovación o un gas de regeneración a una o más pluralidades de tubo(s) del reactor y, al mismo tiempo, proporcionar una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos a una o más pluralidades diferentes de tubo(s) del reactor.

Además, se describe un sistema de conversión integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en el que el sistema de conversión integrado comprende:

a) un compresor para comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;

45 b) un recipiente para quemar combustible con la corriente de gas comprimido en el dispositivo de combustión para producir una corriente de gas caliente;

c) una corriente de materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;

d) tubos del reactor paralelos que comprenden composición de catalizador; y

5 e) una corriente efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos producidos al poner en contacto al menos una porción de la materia prima con la composición de catalizador en el(los) tubo(s) paralelo(s) del reactor mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de gas caliente a la superficie exterior de la pared de los tubos del reactor, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno.

Preferiblemente, dicho recipiente es una turbina, celda de combustible, horno, caldera, quemador de exceso de aire, lecho fluido y/u otro dispositivo de combustión conocido.

10 Todavía otro aspecto de la invención se refiere a un sistema de conversión integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en donde el sistema de conversión integrado comprende:

a) un compresor para comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;

b) una turbina para quemar gas combustible con la corriente de gas comprimido en la turbina para producir energía en la turbina, y una corriente de escape de la turbina;

c) una corriente de materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;

15 d) tubos del reactor paralelos que comprenden una composición de catalizador;

e) una corriente efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos producidos al poner en contacto al menos una porción de la materia prima con la composición de catalizador en el(los) tubo(s) paralelo(s) del reactor mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de escape de la turbina a la superficie exterior de la pared del o de los tubos del reactor, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno

20 f) una corriente de gas de renovación que comprende H₂; y

g) un medio para poner en contacto el gas de renovación con la composición de catalizador para eliminar al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador.

Aún en otro aspecto más de la invención, el sistema puede comprender adicionalmente:

25 a) una corriente de purga que comprende un gas inerte y una corriente de gas de regeneración que comprende un material oxidante; y

b) un medio para: i) purgar cualquier gas combustible, incluyendo la materia prima y el producto del reactor, de los tubos del reactor y ii) poner en contacto el gas de regeneración con la composición de catalizador para eliminar por oxidación al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador.

Breve descripción de las figuras

30 La Figura 1 ilustra una disposición para múltiples reactores.

La Figura 2 es un diagrama de un sistema y procedimiento de conversión.

La Figura 3 ilustra un procedimiento y un sistema de conversión integrado.

35 La Figura 4 ilustra el rendimiento total de carbono de los hidrocarburos C5 cíclicos frente al tiempo en operación (T.O.S.) en el Ejemplo 3 mientras se mantiene un perfil de temperatura inverso (500 a 600°C a lo largo de 15,24 cm (6 pulgadas)) o un perfil de temperatura isotérmico (600°C a lo largo de los 15,24 cm (6 pulgadas)).

La Figura 5 ilustra el rendimiento total de carbono de los hidrocarburos C1-C4 frente al TOS en el Ejemplo 3 mientras se mantiene un perfil de temperatura inverso (500 a 600°C a lo largo de 15,24 cm (6 pulgadas)) o un perfil de temperatura isotérmico (600°C a lo largo de los 15,24 cm (6 pulgadas)).

40 La Figura 6 ilustra el rendimiento sitio-tiempo (STY) de los hidrocarburos C5 cíclicos (es decir, los moles de cC5/mol de Pt/segundo) frente al TOS en el Ejemplo 5 bajo una estrategia operativa de reactor continuamente con materia prima petrolífera y una estrategia operativa de reactor de renovación intermitente con H₂.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

45 A los fines de esta memoria descriptiva y sus reivindicaciones, a continuación, se definen varios términos, expresiones y frases.

Como se usa en la presente descripción y reivindicaciones, las formas singulares "uno", "una" "el" y "la" incluyen

formas plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

El término "y/o" como se usa en una frase, tal como "A y/o B", en el presente documento pretende incluir "A y B", "A o B", "A" y "B".

- 5 Como se usa el presente documento, el término "aproximadamente" se refiere a un intervalo de valores de más o menos 10% de un valor especificado. Por ejemplo, la frase "aproximadamente 200" incluye más o menos 10% de 200, o de 180 a 220.

El término "saturados" incluye, pero no se limita a, alcanos y cicloalcanos.

La expresión "no saturados" incluye, pero no se limita a, alquenos, dialquenos, alquinos, cicloalquenos y ciclo-dialquenos.

- 10 La expresión "C₅ cíclicos" o "cC₅" incluye, pero no se limita a, ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno y mezclas de dos o más de los mismos. La expresión "C₅ cíclico" o "cC₅" también incluye análogos alquilados de cualquiera de los anteriores, por ejemplo, metilciclopentano, metilciclopenteno y metilciclopentadieno. Se debe reconocer a los fines de la invención que el ciclopentadieno se dimeriza espontáneamente con el tiempo para formar diciticlopentadieno a través de una condensación de Diels-Alder en un intervalo de condiciones, incluyendo
15 temperatura ambiente y presión.

El término "acíclicos" incluye, pero no se limita a, saturados y no saturados, lineales y ramificados.

- El término "aromático" significa un hidrocarbilo cíclico plano con dobles enlaces conjugados, tal como benceno. Como se usa en el presente documento, el término aromático abarca compuestos que contienen uno o más anillos aromáticos, que incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno y xileno y compuestos aromáticos polinucleares (PNA), que incluyen naftaleno, antraceno, criseno y sus versiones alquiladas. La expresión "compuestos aromáticos C₆₊" incluye compuestos basados en un anillo aromático que tiene seis o más átomos en el anillo, que incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno y xileno y compuestos aromáticos polinucleares (PNA), que incluyen naftaleno, antraceno, criseno y sus versiones alquiladas.
20

El término "BTX" incluye, pero no se limita a, una mezcla de benceno, tolueno y xileno (orto y/o meta y/o para).

- 25 El término "coque" incluye, pero no se limita a, un hidrocarburo de bajo contenido de hidrógeno que se adsorbe sobre la composición de catalizador.

El término "C_n" significa hidrocarburo(s) que tiene(n) n átomo(s) de carbono por molécula, en donde n es un número entero positivo.

El término "C_{n+}" significa hidrocarburos que tienen al menos n átomos de carbono por molécula.

- 30 El término "C_{n-}" significa hidrocarburos que no tienen más que n átomos de carbono por molécula.

El término "hidrocarburo" significa una clase de compuestos que contienen hidrógeno unido al carbono, y abarca: (i) compuestos tipo hidrocarburos saturados, (ii) compuestos tipo hidrocarburos insaturados y (iii) mezclas de compuestos tipo hidrocarburos (saturados y/o insaturados), incluidas mezclas de compuestos tipo hidrocarburos que tienen diferentes valores de n.

- 35 La expresión "materia prima C5" incluye una materia prima que contiene n-pentano, tal como una materia prima que es predominantemente pentano e isopentano normales (también denominado metilbutano), con fracciones más pequeñas de ciclopentano y neopentano (también denominado 2,2-dimetilpropano)

- 40 Como se usa en el presente documento, la expresión "que contiene oxígeno" significa oxígeno y compuestos que contienen oxígeno, que incluyen, pero no se limitan a O₂, CO₂, CO, H₂O e hidrocarburos que contienen oxígeno, tales como alcoholes, ésteres, éteres, etc.

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

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

- 45 La expresión "metal del Grupo 11" significa un elemento del Grupo 11 de la Tabla Periódica e incluye, pero no se limita a, Cu, Ag, Au y una mezcla de dos o más de ellos.

La expresión "metal alcalino del Grupo 1" significa un elemento del Grupo 1 de la Tabla Periódica e incluye, pero no se limita a, Li, Na, K, Rb, Cs y una mezcla de dos o más de ellos, y excluye el hidrógeno.

La expresión "metal alcalinotérreo del Grupo 2" significa un elemento del Grupo 2 de la Tabla Periódica e incluye, pero no se limita a, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y una mezcla de dos o más de los mismos.

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

Como se usa en el presente documento, 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:

- 5 - tamices moleculares hechos de una celda unitaria de bloque de construcción cristalino común de primer grado, que tiene la topología de estructura MWW. (Una celda unitaria es una disposición espacial de átomos, que si se coloca en mosaico en un espacio tridimensional describe la estructura cristalina. Estas estructuras cristalinas se analizan en la sección "Atlas of Zeolite Framework Types", Quinta edición, 2001);
- 10 - tamices moleculares hechos de un bloque de construcción común de segundo grado, que es un mosaico bidimensional de dichas celdas unitarias de topología de estructura MWW, formando una monocapa de un grosor de celda unitaria, preferiblemente un grosor de celda unitaria c;
- 15 - tamices moleculares hechos de bloques de construcción comunes de segundo grado, que son capas de una o más grosores de celda unitaria, en donde la capa de más de un grosor de unidad de celda está hecha de apilar, empacar o unir al menos dos monocapas de un grosor de celda unitaria. El apilamiento de dichos bloques de construcción de segundo grado puede ser de manera regular, irregular, aleatoria o cualquier combinación de los mismos; y
- tamices moleculares hechos por cualquier combinación regular o aleatoria bidimensional o tridimensional de celdas unitarias que tengan la topología marco MWW.

20 La familia MCM-22 incluye aquellos tamices moleculares que tienen un patrón de difracción de rayos X que incluye los máximos de espaciado d a $12,4 \pm 0,25$, $6,9 \pm 0,15$, $3,57 \pm 0,07$ y $3,42 \pm 0,07$ Angstrom. Los datos de difracción de rayos X utilizados para caracterizar el material se obtienen mediante técnicas estándar utilizando el doblete K-alfa de cobre como radiación incidente y un difractómetro equipado con un contador de centelleo y una computadora asociada como sistema de recolección.

Como se usa en el presente documento, la expresión "tamiz molecular" se usa como sinónimo de la expresión "material cristalino microporoso" o "zeolita".

25 Como se usa en el presente documento, la expresión "selectividad de carbono" significa los moles de carbono en los respectivos hidrocarburos C5 cíclicos, CPD, C1 y C2-4 formados divididos entre los moles totales de carbono en el pentano convertido. La frase "una selectividad de carbono para un hidrocarburo C5 cíclico de al menos 30%" significa que se forman 30 moles de carbono en el hidrocarburo C5 cíclico por 100 moles de carbono en el pentano convertido.

30 Como se usa en el presente documento, el término "conversión" significa los moles de carbono en la materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos que se convierte en un producto. La frase "una conversión de al menos el 70% de dicha materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en dicho producto" significa que al menos el 70% de los moles de dicha materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos se convirtió en un producto.

35 Como se usa en este documento, la expresión "sistema reactor" se refiere a un sistema que incluye uno o más reactores y todo el equipo necesario y opcional usado en la producción de ciclopentadieno.

40 Como se usa en este documento, el término "reactor" se refiere a cualquier recipiente o recipientes en los que se produce una reacción química. El reactor incluye tanto reactores distintos como zonas de reacción dentro de un solo aparato reactor y, cuando sea aplicable, zonas de reacción a través de múltiples reactores. En otras palabras, y como es común, un solo reactor puede tener múltiples zonas de reacción. Cuando la descripción se refiere a un primer y segundo reactor, el experto en la materia reconocerá fácilmente que dicha referencia incluye dos reactores, así como un único reactor que tiene una primera y segunda zonas de reacción. Asimismo, se reconocerá que un efluente del primer reactor y un efluente del segundo reactor incluyen el efluente de la primera y de la segunda zona de reacción de un solo reactor, respectivamente.

45 Para los propósitos de la invención, 1 psi es equivalente a 6,895 kPa. Particularmente, 1 psia es equivalente a 1 kPa absoluto (kPa-a). Del mismo modo, 1 psig es equivalente a 6,895 kPa manométricos (kPa-g).

50 Esta invención se refiere a procedimientos para convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos. En ciertos aspectos, esta invención se refiere a un procedimiento integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en donde el procedimiento comprende: comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno; quemar gas combustible con la corriente de gas comprimido en una turbina para producir energía en la turbina y una corriente de escape de la turbina; proporcionar materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos; poner en contacto la materia prima con la composición de catalizador en tubos del reactor paralelos mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de escape de la turbina a la superficie exterior de la pared de los tubos del reactor; y obtener el efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos en el que los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno. Los aspectos del sistema y del procedimiento de conversión permiten mantener un perfil de temperatura inverso en los tubos del

55

reactor, lo que puede minimizar ventajosamente la formación de material carbonoso y aumentar el rendimiento del producto. Otros aspectos de la invención permiten operar la salida del reactor a una presión subatmosférica lo que aumenta la formación de producto tipo hidrocarburos C5 cíclicos. Todavía otros aspectos de la invención presentan la ventaja de mejorar la utilización global de la energía y minimizar el costo de la energía mediante la extracción del calor de mayor valor como trabajo del eje mientras se reduce o elimina el número de dispositivos de combustión adicionales, por ej., quemadores, necesarios para calentar el procedimiento de conversión.

Materia prima

La materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos útil en este documento se puede obtener de petróleo crudo o condensado de gas natural, y puede incluir hidrocarburos C5 craqueados (con varios grados de insaturación: alquenos, dialquenos, alquinos) producidos por procedimientos de refinado y químicos, tales como craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), reformado, hidrocrqueo, hidrotretamiento, coquización y craqueo con vapor de agua.

En una o más realizaciones, la materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos útil en el procedimiento 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 tipo hidrocarburos C5 acíclicos comprende al menos aproximadamente 50% en peso, o 60% en peso, o 75% en peso, o 90% en peso de n-pentano, o en el intervalo de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 100% en peso de n-pentano.

El material de alimentación tipo hidrocarburos C5 acíclicos opcionalmente no comprende compuestos aromáticos C6, tales como benceno, preferiblemente los compuestos aromáticos C6 están presentes en menos que 5% en peso, preferiblemente menos que 1% en peso, preferiblemente presentes en menos que 0,01% en peso, preferiblemente 0% en peso.

La materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos opcionalmente no comprende benceno, tolueno o xileno (orto, meta o para), preferiblemente los compuestos de benceno, tolueno o xileno (orto, meta o para) están presentes en menos que 5% en peso, preferiblemente menos que 1% en peso, preferiblemente presente en menos que 0,01% en peso, preferiblemente 0% en peso.

El material de alimentación tipo hidrocarburos C5 acíclicos opcionalmente no comprende compuestos aromáticos C6+, preferiblemente los compuestos aromáticos C6+ están presentes en menos que 5% en peso, preferiblemente menos que 1% en peso, preferiblemente presentes en menos que 0,01% en peso, preferiblemente 0% en peso.

El material de alimentación tipo hidrocarburos C5 acíclicos opcionalmente no comprende compuestos tipo hidrocarburos C6+, preferiblemente los compuestos tipo hidrocarburos C6+ están presentes en menos que 5% en peso, preferiblemente menos que 1% en peso, preferiblemente presentes en menos que 0,01% en peso, preferiblemente 0% en peso.

Preferiblemente, la materia prima tipo hidrocarburos C5 está sustancialmente libre de compuestos que contienen oxígeno. "Sustancialmente libre" usado en este contexto significa que la materia prima comprende menos que aproximadamente 1,0% en peso, basado en el peso de la alimentación, por ejemplo, menos que aproximadamente 0,1% en peso, menos que aproximadamente 0,01% en peso, menos que aproximadamente 0,001 % en peso, menos que aproximadamente 0,0001% en peso, menos que aproximadamente 0,00001% en peso de compuestos que contienen oxígeno.

Preferiblemente, también se alimenta al primer reactor una co-materia prima de hidrógeno que comprende hidrógeno y, opcionalmente, hidrocarburos ligeros, tales como hidrocarburos C1-C4. Preferiblemente, al menos una porción de la co-materia prima de hidrógeno se mezcla con la materia prima tipo hidrocarburos C5 antes de ser alimentada al primer reactor. La presencia de hidrógeno en la mezcla de alimentación en la ubicación de entrada, donde la alimentación entra en contacto por primera vez con el catalizador, impide o reduce la formación de coque en las partículas de catalizador. Los hidrocarburos C1-C4 también se pueden co-alimentar conjuntamente con los hidrocarburos C5.

Procedimiento de conversión de hidrocarburos C5 acíclicos

El primer aspecto de la invención es un procedimiento para la conversión de una materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en un producto que comprende compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos. El procedimiento comprende las etapas de poner en contacto dicha materia prima y, opcionalmente, hidrógeno en condiciones de conversión de los hidrocarburos C5 acíclicos en presencia de una o más composiciones de catalizador, que incluyen, pero no se limitan a, las composiciones catalíticas descritas en este documento, para formar dicho producto.

El segundo aspecto de la invención es también un procedimiento para la conversión de una materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en un producto que comprende compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos, procedimiento que comprende las etapas de poner en contacto dicha materia prima y, opcionalmente, hidrógeno en condiciones de conversión de hidrocarburos C5 acíclicos en presencia de una o más más composiciones catalíticas, que incluyen, pero no se limitan a, las composiciones catalíticas descritas en el presente documento, para formar dicho producto.

En una o más realizaciones, el producto del procedimiento para la conversión de una materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos comprende compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos. Los compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos comprenden uno o más de ciclopentano, ciclopenteno, ciclopentadieno e incluyen mezclas de los mismos. En una o más realizaciones, los compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos comprenden al menos

5 aproximadamente 20% en peso, o 30% en peso, o 40% en peso, o 50% en peso de ciclopentadieno, o en el intervalo de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 80% en peso, alternativamente 10% en peso a 80% en peso.

En una o más realizaciones, las condiciones de conversión de los hidrocarburos C5 acíclicos incluyen al menos una temperatura, una presión de salida del reactor, una pérdida de carga del reactor y una velocidad espacial por hora y peso (WHSV). La temperatura está en el intervalo de aproximadamente 450°C a aproximadamente 800°C, o en el intervalo de aproximadamente 450°C a aproximadamente 650°C, preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 450°C a aproximadamente 600°C. La presión de salida del reactor está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 kPa-a (aproximadamente 1 a aproximadamente 50 psia), o en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 25 kPa-a (aproximadamente 4 a aproximadamente 25 psia),

10 preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 kPa-a (aproximadamente 4 a aproximadamente 10 psia). Ventajosamente, operar la salida del reactor a una presión subatmosférica mejora la formación del producto tipo hidrocarburos C5 cíclicos. La pérdida de carga del reactor medida desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor (presión de entrada del reactor - presión de salida del reactor) está en el intervalo de aproximadamente 6,895 a aproximadamente 689,5 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 100 psi), o en el intervalo de aproximadamente 6,895 a aproximadamente 517,25 (aproximadamente 1 a aproximadamente 75 psi),

15 preferiblemente de aproximadamente 6,895 a aproximadamente 310,725 kPa (aproximadamente 5 a aproximadamente 45 psi). La velocidad espacial por hora y peso está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 h⁻¹, o en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 h⁻¹, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 h⁻¹. Dichas condiciones incluyen una relación molar de la co-alimentación de hidrógeno opcional a la materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en el intervalo de aproximadamente 0 a 3, o en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2. Dichas condiciones también pueden incluir la co-alimentación de hidrocarburos C1 a C4 con la alimentación de hidrocarburos C5 acíclicos. Preferiblemente, la co-alimentación (si está presente), ya sea que comprenda hidrógeno, hidrocarburos C1-C4 o ambos, está sustancialmente libre de compuestos que contienen oxígeno. "Sustancialmente libre" usado en este

20 contexto significa que la co-alimentación comprende menos que aproximadamente 1,0% en peso, basado en el peso de la co-alimentación, por ej., menos que aproximadamente 0,1% en peso, menos que aproximadamente 0,01% en peso, menos que aproximadamente 0,001% en peso, menos que aproximadamente 0,0001% en peso de compuestos que contienen oxígeno.

En una o más realizaciones, esta invención se refiere a un procedimiento para la conversión de n-pentano en ciclopentadieno, que comprende las etapas de poner en contacto n-pentano y, opcionalmente, hidrógeno (si está presente, típicamente el H₂ está presente en una relación a n-pentano de 0,01 a 3,0) con una o más composiciones catalíticas, que incluyen, pero no se limitan a, las composiciones catalíticas descritas en este documento, para formar ciclopentadieno a una temperatura de salida del reactor de 550°C a 650°C, una presión de salida del reactor de 4 a aproximadamente 20 kPa-a (de 4 a aproximadamente 20 psia), una pérdida de carga del reactor de

35 aproximadamente 34,475 a aproximadamente 310,275 kPa (aproximadamente 5 a aproximadamente 45 psi), y una velocidad espacial por hora y peso de 2 a aproximadamente 20 h⁻¹.

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

45

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

50

55

Los metalosilicatos cristalinos microporosos tienen preferiblemente un índice de restricción de menos que 12, alternativamente de 1 a 12, alternativamente de 3 a 12. Los aluminosilicatos útiles en este documento tienen un índice de restricción de menos que 12, tal como 1 a 12, alternativamente 3 a 12, e incluyen, pero no se limitan a, Zeolita beta, mordenita, faujasita, Zeolita L, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, ZSM-58, materiales de la familia MCM-22, y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización preferida, el aluminosilicato cristalino tiene un índice de restricción de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 y es ZSM-5.

60

- ZSM-5 se describe en el documento US 3,702,886. ZSM-11 se describe en el documento US 3,709,979. ZSM-22 se describe en el documento US 5,336,478. ZSM-23 se describe en el documento US 4,076,842. ZSM-35 se describe en el documento US 4,016,245. ZSM-48 se describe en el documento US 4,375,573. ZSM-50 se describe en el documento US 4,640,829. ZSM-57 se describe en el documento US 4,873,067. ZSM-58 se describe en el documento US 4,698,217. 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.
- 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 incluidas en la familia MCM-22 son UZM-8 (descrito en el documento US 6,756,030) y UZM-8HS (descrito en el documento US 7,713,513). los cuales también son adecuados para su uso como tamices moleculares de la familia MCM-22.
- En una o más realizaciones, el metalosilicato cristalino tiene una relación molar Si/M (donde M es un metal del grupo 8, 11 o 13) mayor que aproximadamente 3, o mayor que aproximadamente 25, o mayor que aproximadamente 50, o mayor que aproximadamente 100, o mayor que aproximadamente 400, o en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 2.000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.500, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.200.
- En una o más realizaciones, el aluminosilicato cristalino tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor que aproximadamente 3, o mayor que aproximadamente 25, o mayor que aproximadamente 50, o mayor que aproximadamente 100, o mayor que aproximadamente 400, o en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500, o de aproximadamente 25 a aproximadamente 2.000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.500, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.200, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000.
- En otra realización de la invención, el metalosilicato cristalino microporoso (tal como un aluminosilicato) se combina con un metal o compuesto de metal del Grupo 10 y, opcionalmente, uno, dos, tres o más metales o compuestos de metales del Grupo 1, 2 u 11.
- 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 de catalizador es al menos 0,005% en peso, basado en el peso de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, el contenido del Grupo 10 está en el intervalo de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso de la composición de catalizador.
- 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.
- 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.
- En una o más realizaciones, el metal alcalino del Grupo 1 está presente como 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 como 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 como 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 como 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 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 de catalizador es al menos 0,005% en peso, basado en el peso de la composición de catalizador. En una o más realizaciones, el contenido del Grupo 11 está en el intervalo de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso de la composición de catalizador.
- En una o más realizaciones, la composición de catalizador tiene un Valor Alfa (medido antes de la adición del metal del Grupo 10, preferiblemente platino) de menos que aproximadamente 25, preferiblemente de menos que aproximadamente 15. El Valor Alfa se determina como se describe en el documento US 3.354.078; The Journal of Catalysis, v. 4, pág. 527 (1965); v. 6, p. 278 (1966); y v. 61, p. 395 (1980) utilizando una temperatura constante de

538°C y un caudal variable, como se describe en detalle en The Journal of Catalysis, v. 61, p. 395.

En una o más realizaciones de aluminosilicatos, la relación molar de dicho metal alcalino del Grupo 1 a Al es al menos aproximadamente 0,5, o desde al menos aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3, preferiblemente al menos aproximadamente 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 2.

- 5 En una o más realizaciones de aluminosilicatos, la relación molar de dicho metal alcalinotérreo del Grupo 2 a Al es de al menos aproximadamente 0,5, o de al menos aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3, preferiblemente al menos aproximadamente 1, más preferiblemente al menos aproximadamente 2.

- 10 En una o más realizaciones, la relación molar de dicho metal del Grupo 11 con respecto al metal del Grupo 10 es de al menos aproximadamente 0,1, o de al menos aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10, preferiblemente al menos aproximadamente 0,5, más preferiblemente al menos aproximadamente 1. En uno o más realizaciones, el metal alcalinotérreo del Grupo 11 está presente como 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.

- 15 En una o más realizaciones, el uso de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una conversión de al menos aproximadamente 70%, o al menos aproximadamente 75%, o al menos aproximadamente 80%, o en el intervalo de aproximadamente 60% a aproximadamente 80%, de dicha materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos en condiciones de conversión tipo hidrocarburos C5 acíclicos de una materia prima que contiene n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el intervalo de aproximadamente 550°C a aproximadamente 600°C, una presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 kPa-a (entre 3 y 10 psia), y una velocidad espacial por hora y peso de n-pentano de 10 a 20 h⁻¹.

- 20 En una o más realizaciones, el uso de una cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una selectividad de carbono para compuestos tipo hidrocarburos C5 cíclicos de al menos aproximadamente 30%, o al menos aproximadamente 40%, o al menos aproximadamente 50%, o en el intervalo de aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, en condiciones de conversión de hidrocarburos C5 acíclicos que incluyen una materia prima de n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el intervalo de aproximadamente 550°C a aproximadamente 600°C, una presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 kPa-a (entre 3 y 10 psia) en la entrada del reactor, y una velocidad espacial por hora y peso de n-pentano entre 10 y 20 h⁻¹.

- 25 En una o más realizaciones, el uso de una cualquiera de las composiciones catalíticas de esta invención proporciona una selectividad de carbono para ciclopentadieno de al menos aproximadamente 30%, o al menos aproximadamente 40%, o al menos aproximadamente 50%, o en el intervalo de aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, en condiciones de conversión de hidrocarburos C5 acíclicos que incluyen una materia prima de n-pentano con H₂ equimolar, una temperatura en el intervalo de aproximadamente 550°C a aproximadamente 600°C, una presión parcial de n-pentano entre 3 y 10 kPa-a (entre 3 y 10 psia) en la entrada del reactor, y una velocidad espacial por hora y peso de n-pentano entre 10 y 20 h⁻¹.

- 35 Las composiciones catalíticas de esta invención se pueden combinar con una matriz o material aglutinante para hacerlas resistentes al desgaste y más resistentes a la severidad de las condiciones a las que estarán expuestas durante el uso en aplicaciones de conversión de hidrocarburos. Las composiciones combinadas pueden contener de 1 a 99% en peso de los materiales de la invención en función del peso combinado de la matriz (aglutinante) y el material de la invención. Las proporciones relativas de material microcristalino y matriz pueden variar ampliamente, con un contenido de cristal que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 90% en peso y más usualmente, particularmente cuando el material compuesto se prepara en forma de perlas, extruidos, píldoras, partículas conformadas en forma de gota de aceite, partículas atomizadas, etc., en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 80% en peso del material compuesto.

- 40 La forma y el diseño de la composición de catalizador están configurados preferiblemente para minimizar la pérdida de carga, aumentar la transferencia de calor y minimizar los fenómenos de transporte de materia. La composición del catalizador puede formarse en partículas que se cargan aleatoriamente en el reactor o pueden conformarse en formas de catalizador estructuradas dentro del reactor.

- 45 La forma y el diseño adecuados del catalizador se describen en el documento WO 2014/053553. La composición de catalizador puede ser un producto extruido con un diámetro de 2 mm a 20 mm, por ejemplo, de 2 mm a 10 mm, o de 5 mm a 15 mm. Opcionalmente, la sección transversal de la composición del catalizador puede conformarse con una o más secciones lobulares y/o cóncavas. Además, las secciones lobulares y/o cóncavas de la composición del catalizador pueden estar en espiral. La composición de catalizador puede ser un extruido con un diámetro de 2 mm a 20 mm, por ejemplo, de 2 mm a 10 mm, o de 5 mm a 15 mm; y la sección transversal de la composición del catalizador puede estar conformada con una o más secciones lobulares y/o cóncavas; y las secciones lobulares y/o cóncavas de la composición de catalizador pueden estar en espiral. Para los reactores de lecho fijo (tubo de combustión, tubo convectivo y cíclico) las formas de partículas lobulares, cóncavas, espirales, etc., son particularmente útiles y para los reactores de lecho fluido las formas de partículas esféricas son particularmente útiles. Preferiblemente, las partículas para un lecho fijo (por ejemplo, reactor de lecho fijo cíclico, reactor de tubos de combustión, reactor de tubos calentado por convección, etc.) son típicamente un material extruido con un diámetro

de 2 mm a 20 mm; y la sección transversal de la composición del catalizador puede estar conformada con una o más secciones lobulares y/o cóncavas; y las secciones lobulares y/o cóncavas de la composición de catalizador pueden estar en espiral. Las formas también pueden incluir agujeros o perforaciones en las formas para aumentar la fracción hueca y mejorar la transferencia de materia.

- 5 Los ejemplos de formas estructuradas de catalizador incluyen un revestimiento de catalizador sobre la pared interna del reactor y/o sobre otras estructuras soporte inorgánicas conformadas. Las estructuras soporte inorgánicas formadas adecuadas pueden ser metálicas o cerámicas. Las cerámicas preferidas son aquellas con alta conductividad térmica, por ej., carburo de silicio, nitruro de aluminio, carburo de boro y nitruro de silicio. Las estructuras soporte inorgánicas conformadas adecuadas pueden ser estructuras ordenadas, tales como monolitos cerámicos extruidos y monolitos metálicos extruidos o laminados. A menudo, las estructuras soporte inorgánicas conformadas adecuadas también pueden incluir espumas cerámicas o metálicas y estructuras impresas en 3D. El revestimiento del catalizador activo puede aplicarse a las estructuras soporte mediante revestimiento por lavado u otros medios conocidos en la técnica. Preferiblemente, el espesor del revestimiento es inferior a 1.000 micrómetros; más preferiblemente menos que 500 micrómetros; más preferiblemente entre 100 y 300 micrómetros.
- 10
- 15 Durante el uso de las composiciones de catalizador en los procedimientos de esta invención se puede depositar coque sobre las composiciones de catalizador, por lo que tales composiciones de catalizador pierden una parte de su actividad catalítica y se desactivan. Las composiciones de catalizador desactivadas pueden regenerarse mediante técnicas que incluyen tratamiento con hidrógeno a alta presión y combustión de coque en las composiciones de catalizador con oxígeno, tal como aire u O₂ gas.
- 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) y un metal alcalino del Grupo 1 (tal como sodio o potasio);
 - 4) Un aluminosilicato cristalino (zeolita L) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt) y un metal alcalino del Grupo 1 (tal como el potasio); y
 - 5) Un aluminosilicato cristalino (como ZSM-5) combinado con un metal del Grupo 10 (tal como Pt), un metal alcalino del Grupo 1 (tal como el sodio) y un metal del Grupo 11 (tal como la plata o el cobre).

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

35

40

En varios aspectos, el material catalizador (y el material matriz opcional) puede tener un diámetro promedio de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 50 mm, tal como aproximadamente 25 µm a aproximadamente 3500 µm. Preferiblemente, el material catalizador (y la matriz o aglutinante opcional) puede tener un diámetro promedio de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 1200 µm, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 1000 µm, más preferiblemente de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 500 µm, más preferiblemente de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 400 µm, más preferiblemente de aproximadamente 40 µm a aproximadamente 300 µm.

45

50

El "diámetro promedio" para partículas en el intervalo de 1 a 3500 µm se determina usando un Mastersizer™ 3000 disponible de Malvern Instruments, Ltd., Worcestershire, Inglaterra. A menos que se indique lo contrario, el tamaño de partícula se determina como D50. D50 es el valor del diámetro de partícula en el 50% en la distribución acumulativa. Por ejemplo, si D50 = 5,8 µm, entonces el 50% de las partículas en la muestra son iguales o más grandes que 5,8 µm y el 50% son más pequeñas que 5,8 µm. (En contraste, si D90 = 5,8 µm, entonces el 10% de las partículas en la muestra son más grandes que 5,8 µm y el 90% son más pequeñas que 5,8 µm.) El "diámetro promedio" para partículas en el intervalo de 3 mm a 50 mm se determina usando un micrómetro en una muestra

55

representativa de 100 partículas.

Para obtener más información sobre composiciones catalíticas útiles, por favor consúltense las solicitudes de documentos:

- 1) USSN 62/250.675, registrado el 4 de noviembre de 2015;
- 5 2) USSN 62/250.681, registrado el 4 de noviembre de 2015;
- 3) USSN 62/250.688, registrado el 4 de noviembre de 2015;
- 4) USSN 62/250.695, registrado el 4 de noviembre de 2015; y
- 5) USSN 62/250.689, registrado el 4 de noviembre de 2015.

Sistema de conversión

10 La materia prima se alimenta al sistema de conversión que comprende tubo(s) paralelo(s) del reactor posicionados dentro de un recinto. Opcionalmente, la materia prima se alimenta a una zona de reacción adiabática de plomo antes de alimentarse a los tubos paralelos del reactor. Para obtener más información sobre el uso de una zona de reacción adiabática de plomo, consúltense el documento USSN 62/250.697, presentado el 4 de noviembre de 2015. Si bien se puede usar cualquier configuración o recinto conocido de tubos de reactor, preferiblemente el sistema de conversión
 15 comprende múltiples tubos paralelos del reactor dentro de un recinto de transferencia de calor por convección. Preferiblemente, los tubos del reactor son rectos en lugar de tener una trayectoria en espiral o curva a través del recinto (aunque se pueden usar tubos en espiral o curvados). Además, los tubos pueden tener una sección transversal que es circular, elíptica, rectangular y/u otras formas conocidas. Ventajosamente, los tubos tienen un tamaño de sección transversal pequeño para minimizar los gradientes de temperatura en la sección transversal. Sin embargo, la disminución del tamaño de la sección transversal de los tubos aumenta el número de tubos para una
 20 productividad dada. Por lo tanto, una selección óptima del tamaño del tubo se optimiza preferiblemente con respecto a minimizar el gradiente de temperatura de la sección transversal y minimizar el costo de construcción. Los tamaños de sección transversal adecuados (es decir, diámetros para los tubos cilíndricos) pueden ser de 1 cm a 20 cm, más preferiblemente de 2 cm a 15 cm, y lo más preferiblemente de 3 cm a 10 cm.

25 Los tubos se calientan con una corriente de gas caliente producida oxidando combustible con una corriente de gas comprimido que comprende oxígeno. A menudo, los tubos se calientan con una corriente de escape de la turbina producida por una turbina que quema gas combustible con un gas comprimido que comprende oxígeno. En otros aspectos, los tubos del reactor se calientan por convección con gas caliente producido por combustión en cualquier dispositivo de combustión conocido, en el que el dispositivo de combustión se selecciona preferiblemente de una pila de combustible, horno, caldera o quemador con exceso de aire. Sin embargo, puede preferirse calentar los tubos del
 30 reactor con el escape de la turbina debido a la coproducción de potencia o trabajo en el eje, entre otras ventajas.

El gas comprimido que comprende oxígeno se comprime en al menos un compresor. Preferiblemente, el gas comprimido es aire comprimido. Opcionalmente, el gas comprimido comprende aire enriquecido en oxígeno por separación parcial de nitrógeno. Se puede usar cualquier compresor y/o turbina conocida en la técnica. Los ejemplos de compresores y turbinas adecuados para su uso en el sistema de conversión se describen en el documento US
 35 7.536.863. Preferiblemente, la turbina produce adicionalmente energía. La energía de la turbina puede usarse para hacer funcionar el compresor que comprime el gas comprimido que comprende oxígeno. Opcionalmente, el sistema de conversión comprende además un generador y/o un compresor adicional accionado con la energía producida por la turbina. El generador puede producir energía eléctrica.

40 El calor se transfiere por convección desde la corriente de gas caliente, a menudo la corriente de escape de la turbina, a la superficie exterior de la pared de los tubos del reactor. Los tubos del reactor pueden colocarse en el recinto en cualquier configuración. Preferiblemente, los tubos del reactor se colocan dentro del recinto para proporcionar un flujo en corriente directa de materia prima y la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina). El flujo de corriente directa proporciona un flujo de calor cerca de la entrada del tubo del reactor que es
 45 mayor que el flujo de calor cerca de la salida del tubo del reactor. Se desea un mayor calentamiento cerca de la entrada de los tubos del reactor, por ej., para proporcionar el calor de reacción más el calor requerido para calentar la materia prima a la temperatura de reacción deseada. Se desea un flujo de calor más bajo (en relación con la cantidad de flujo de calor en la entrada) cerca de una porción de salida de los tubos del reactor para evitar temperaturas superiores a las deseadas, p. ej., temperaturas que promueven la formación no deseada de coque y/o
 50 craqueo que ocurren con temperaturas superiores al intervalo de temperatura para la condición de conversión deseada para un catalizador dado, presión de operación y/o tiempo de residencia.

El sistema de conversión opcionalmente comprende además al menos un dispositivo de combustión que permite la entrada de calor adicional en la corriente de gas caliente, tal como la corriente de escape de la turbina. Un dispositivo de combustión puede proporcionar calor adicional a la corriente de gas caliente (por ej., la corriente de escape de la turbina) aguas arriba o aguas abajo de los tubos del reactor. Se puede quemar gas combustible
 55 adicional con oxígeno sin reaccionar en la corriente de gas caliente (por ej., la corriente de escape de la turbina)

para aumentar la temperatura de la corriente de gas caliente (por ej., la corriente de escape de la turbina) antes o después de transferir calor por convección desde la corriente de gas caliente (por ej., la corriente de escape de la turbina) a las paredes de los tubos del reactor. El aporte de calor adicional puede proporcionarse a la corriente de gas caliente (por ej., la corriente de escape de la turbina) mediante cualquier dispositivo de combustión conocido en la técnica. Los ejemplos de dispositivos de combustión adecuados incluyen un quemador de conducto, un quemador suplementario u otro dispositivo bien conocido para el calentamiento suplementario de gases de combustión.

En ciertos aspectos, la corriente de gas caliente puede estar a una temperatura más alta que la deseada (es decir, el procedimiento de conversión se llevaría a cabo a una temperatura más alta que la deseada debido al aporte de calor de la corriente de gas caliente). En tales aspectos, la temperatura de la corriente de gas caliente puede reducirse antes de entrar en contacto con los tubos del reactor. Los métodos preferidos para reducir la temperatura de la corriente de gas caliente incluyen mezclar la corriente de gas caliente con una corriente de gas más fría (tal como aire adicional y/o gas refrigerado recirculado) y/o hacer pasar la corriente de gas caliente a través de un intercambiador de calor. El exceso de calor de la corriente de gas caliente se puede usar preferiblemente para proporcionar calor al proceso de conversión, para precalentar el combustible o la corriente de gas que comprende oxígeno, y/o para generar vapor de agua.

Los tubos del reactor contienen composición de catalizador en los mismos. La composición de catalizador puede estar recubierta sobre la superficie interna de los tubos del reactor o puede ser parte de un lecho fijo (que incluye lechos tanto aleatorios como estructurados) de catalizador dentro de los tubos. Preferiblemente, los tubos del reactor contienen un lecho fijo de composición de catalizador y material inerte. Los métodos adecuados de empaquetamiento y/o diseño de lechos fijos de tubos del reactor incluyen el documento US 8,178,075. Los tubos del reactor pueden incluir al menos una estructura interna, por ej., cubiertas concéntricas, para soportar la composición del catalizador y/o reducir la pérdida de carga dentro de los tubos del reactor. Los tubos del reactor pueden comprender mezclar estructuras internas colocadas dentro de los tubos del reactor que proporcionan mezclado en la dirección radial. Las estructuras internas de mezclado pueden colocarse dentro de un lecho de composición de catalizador o en porciones de los tubos del reactor que separan dos o más zonas de composición de catalizador. Los tubos del reactor pueden comprender aletas o contornos en el interior o exterior de los tubos del reactor que promuevan la transferencia de calor desde la pared de los tubos a la composición de catalizador. Las aletas o contornos pueden colocarse para proporcionar un flujo de calor cerca de la entrada que sea mayor que el flujo de calor cerca de la salida de los tubos del reactor. Los ejemplos de estructuras internas adecuadas incluyen una pluralidad de deflectores, cobertizos, bandejas, tubos, varillas, aletas, contornos y/o distribuidores. Estas estructuras internas pueden estar recubiertas con catalizador. Las estructuras internas adecuadas pueden ser metálicas o cerámicas. Los materiales cerámicos preferidos son aquellos que tienen una alta conductividad térmica, por ejemplo, carburo de silicio, nitruro de aluminio, carburo de boro y nitruro de silicio.

El perfil de temperatura de la zona de reacción se puede manipular controlando la velocidad de aporte de calor (según el diseño del hardware, la carga del catalizador, la combustión, etc.). A pesar de proporcionar un flujo de calor cerca de la entrada que sea mayor que el flujo de calor cerca de la salida de los tubos del reactor, se puede proporcionar un perfil de temperatura sustancialmente isotérmico, medido a lo largo de la línea central de los tubos. Un perfil de temperatura sustancialmente isotérmico tiene las ventajas de maximizar la utilización efectiva del catalizador y minimizar la producción de subproductos indeseables tipo hidrocarburos C4. Como se usa en este documento, "perfil de temperatura isotérmica" significa que la temperatura en cada punto entre la entrada y la salida del reactor, medida a lo largo de la línea central de los tubos del reactor, se mantiene esencialmente constante, por ej., a la misma temperatura o dentro del mismo intervalo de temperatura estrecho en donde la diferencia entre una temperatura superior y una temperatura inferior no es más que aproximadamente 40°C; más preferiblemente no más que aproximadamente 20°C. Preferiblemente, el perfil de temperatura isotérmica es uno donde la temperatura de entrada del reactor está dentro de aproximadamente 40°C de la temperatura de salida del reactor, alternativamente dentro de aproximadamente 20°C, alternativamente dentro de aproximadamente 10°C, alternativamente dentro de aproximadamente 5°C, alternativamente la temperatura entrada de reactor es la misma que la temperatura de salida del reactor. Alternativamente, el perfil de temperatura isotérmica es uno en el que la temperatura de entrada del reactor está dentro de aproximadamente el 20% de la temperatura de salida del reactor, alternativamente dentro de aproximadamente el 10%, alternativamente dentro de aproximadamente el 5%, alternativamente dentro de aproximadamente el 1%.

Preferiblemente, el perfil de temperatura isotérmica es uno en el que la temperatura a lo largo de la(s) zona(s) de reacción dentro del reactor no varía en más que aproximadamente 40°C en comparación con la temperatura de entrada del reactor, alternativamente no más que aproximadamente 20°C, alternativamente no más que aproximadamente 10°C, alternativamente no más que aproximadamente 5°C. Alternativamente, el perfil de temperatura isotérmica es uno en el que la temperatura a lo largo de la(s) zona(s) de reacción dentro del reactor está dentro de aproximadamente el 20% de la temperatura de entrada del reactor, alternativamente dentro de aproximadamente 10%, alternativamente dentro de aproximadamente 5%, alternativamente dentro de aproximadamente 1% de la temperatura de entrada del reactor.

Sin embargo, para minimizar la velocidad de desactivación del catalizador, puede ser preferible optimizar el diseño del sistema de conversión de modo que se mantenga un perfil de temperatura sustancialmente inverso en el reactor tubular. Como se usa en el presente documento, "perfil de temperatura inversa" significa que la temperatura de

- entrada del reactor es menor que la temperatura de salida del reactor. Preferiblemente, la temperatura de la línea central de los tubos en la entrada de los tubos es menor que la temperatura de la línea central de los tubos en la salida de los tubos. El "perfil de temperatura inversa" incluye sistemas donde la temperatura varía en el reactor o sistemas tan largos que la temperatura en la entrada del reactor es inferior a la temperatura en la salida del reactor.
- 5 El "perfil de temperatura inversa" abarca además un tubo reactor que tiene una temperatura de línea central T1; a cierta longitud a lo largo del tubo del reactor, la temperatura de la línea central disminuye a la temperatura T2; a otra longitud a lo largo del tubo del reactor, la temperatura de la línea central aumenta a la temperatura T3; finalmente, la temperatura de la línea central en la salida del tubo del reactor disminuye a la temperatura T4; en donde $T3 > T4 > T1 > T2$.
- 10 La temperatura medida donde la materia prima entra en contacto por primera vez con la composición del catalizador cerca de la entrada del reactor puede estar entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 200°C, preferiblemente, aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C, más preferiblemente aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, menor que la temperatura medida donde el efluente deja de estar en contacto con la composición del catalizador cerca de la salida del reactor. Preferiblemente, la temperatura de la línea central del
- 15 tubo medida donde la materia prima entra en contacto por primera vez con la composición del catalizador cerca de la entrada del tubo puede estar entre aproximadamente 0°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente, aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C, más preferiblemente aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, menor que la temperatura de la línea central del tubo medida donde el efluente deja de estar en contacto con la composición del catalizador cerca de la salida del tubo.
- 20 Mantener un perfil de temperatura inverso en el tubo del reactor puede minimizar ventajosamente la formación de material carbonoso en la entrada, lo que puede contribuir a la coquización de la composición de catalizador. El perfil de temperatura inversa también puede proporcionar suficiente tiempo de reacción y longitud en el tubo del reactor para producir una cantidad suficiente de H₂, a temperaturas de funcionamiento menores que la temperatura de salida, lo que puede minimizar la formación de material carbonoso en la salida para un efluente.
- 25 El sistema de conversión puede comprender además medios de transferencia de calor para transferir una cantidad adicional de calor por convección desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina) a otras corrientes tales como un gas de renovación, un gas de regeneración, la materia prima (antes de que la materia prima entre en los tubos del reactor), el combustible (por ej., el gas combustible), una corriente de gas que comprende oxígeno y/o vapor de agua. Los medios adicionales de transferencia de calor pueden ser cualquier
- 30 medio adecuado de transferencia de calor conocido en la técnica. Los medios de transferencia de calor adecuados incluyen haces de tubos de un intercambiador de calor. Los medios de transferencia de calor pueden colocarse en el recinto de los tubos del reactor de modo que se transfiera calor adicional desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina) antes o después de que el calor se transfiera a los tubos del reactor desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina).
- 35 El sistema de conversión puede comprender además dos o más pluralidades de tubos del reactor paralelos dentro del o de los recintos de transferencia de calor por convección. El sistema de conversión puede comprender dos o más recintos, cada recinto comprende una pluralidad de tubos del reactor paralelos que contienen composición de catalizador. El sistema de conversión también puede comprender medios para controlar el flujo de la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina) a cada pluralidad. Los medios de control de flujo adecuados incluyen
- 40 válvulas de control, deflectores, rejillas, amortiguadores y/o conductos. El sistema de conversión también puede incluir la capacidad de desviar al menos una parte de la corriente de gas caliente (p. ej., el escape de la turbina) lejos o alrededor de los tubos del reactor y conducir la corriente de gas caliente (p. ej., el escape de la turbina) a otros dispositivos de recuperación de calor o a una chimenea para los gases de escape. El sistema de conversión también puede incluir equipos auxiliares tales como silenciadores y depuradores de los gases de escape.
- 45 **Renovación**
- Durante el procedimiento de conversión, se forma material carbonoso o coque sobre la composición de catalizador, reduciendo la actividad de la composición de catalizador. La cantidad de coque que se deposita en los catalizadores durante un ciclo de conversión se denomina coque depositado incrementalmente. Se usa un ciclo de renovación para eliminar de la composición de catalizador al menos una porción del material de coque depositado
- 50 incrementalmente. La renovación comienza interrumpiendo el flujo de materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos a los tubos del reactor y reduciendo la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina). La cantidad de calor transferida a los tubos del reactor desde la corriente de gas caliente (p. ej., la corriente de escape de la turbina) puede reducirse limitando el flujo de la corriente de gas caliente (p. ej., la corriente de escape de la turbina) y/o desviando una parte de la corriente de gas caliente (p. ej., la corriente de escape de la turbina) lejos de los tubos del reactor. Se proporciona a los tubos del reactor un gas de renovación sustancialmente libre de compuestos reactivos que contienen oxígeno y que comprende hidrógeno (H₂). Usado en este contexto, "sustancialmente libre" significa que el gas de renovación comprende menos que
- 55 aproximadamente 1,0% en peso, basado en el peso del gas de renovación, por ejemplo, menos que aproximadamente 0,1% en peso, menos que aproximadamente 0,01% en peso, menos que aproximadamente 0,001% en peso, menos que aproximadamente 0,0001% en peso,
- 60 0,0001% en peso, menos que aproximadamente 0,00001% en peso de compuestos que contienen oxígeno. Los "compuestos reactivos que contienen oxígeno" son compuestos en los

que el oxígeno está disponible para reaccionar con el catalizador en comparación con los compuestos inertes que contienen oxígeno (tal como el CO) que no reaccionan con el catalizador.

5 El flujo de gas de renovación puede estar en la misma dirección o en dirección opuesta al flujo discontinuo de la materia prima. El gas de renovación comprende $\geq 50\%$ en peso de H_2 , tal como $\geq 60\%$ en peso, $\geq 70\%$ en peso, preferiblemente $\geq 90\%$ en peso de H_2 . El gas de renovación puede comprender además una sustancia inerte (por ej., N_2 , CO) y/o metano.

10 El gas de renovación se pone en contacto con la composición del catalizador dentro del tubo del reactor formando un hidrocarburo ligero y eliminando al menos el 10% en peso ($\geq 10\%$ en peso) de material de coque depositado incrementalmente. Se elimina entre aproximadamente el 10% en peso y aproximadamente el 100% en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 90% en peso y aproximadamente el 100% en peso del material de coque depositado incrementalmente. Después de la extracción del material de coque, se detiene el flujo de gas de renovación y se reanuda el flujo de materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos, así como una mayor cantidad de transferencia de calor por convección desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina).

15 La renovación en el sistema de conversión especificado tiene ventajosamente una duración de tiempo de ≤ 90 minutos, por ej., ≤ 60 minutos, ≤ 30 minutos, ≤ 10 minutos, tal como ≤ 1 minuto o ≤ 10 segundos. El contacto de la composición del catalizador con el gas de renovación se produce a una temperatura de aproximadamente $500^\circ C$ a aproximadamente $900^\circ C$, preferiblemente de aproximadamente $575^\circ C$ a aproximadamente $750^\circ C$. Durante el ciclo de renovación, la presión de salida de los tubos del reactor es de aproximadamente 5 kPa-a (5 psia) a aproximadamente 250 kPa-a (250 psia), preferiblemente de aproximadamente 25 kPa-a (25 psia) a aproximadamente 250 kPa-a (250 psia). La renovación puede realizarse ventajosamente en ≥ 10 minutos, por ej., ≥ 30 minutos, ≥ 2 horas, ≥ 5 horas, ≥ 24 horas, ≥ 2 días, ≥ 5 días, ≥ 20 días, después de comenzar el procedimiento de conversión especificado.

25 El efluente de renovación que sale de los tubos del reactor y que comprende hidrocarburos ligeros, hidrógeno sin reaccionar y partículas de coque puede enviarse a un dispositivo de compresión y luego enviarse a un aparato de separación en el que se produce un gas enriquecido en hidrocarburos ligeros y gas empobrecido en hidrocarburos ligeros. El gas con hidrocarburos ligeros puede llevarse, por ej., para su uso como gas combustible. La corriente con menor contenido de hidrocarburos ligeros se puede combinar con hidrógeno de reposición y formar al menos una parte del gas de renovación proporcionado a los tubos del reactor. El aparato de separación puede ser un sistema de membranas, un sistema de adsorción (por ej., oscilación de presión y/u oscilación de temperatura) u otro sistema conocido para la separación de hidrógeno de hidrocarburos ligeros. Se puede proporcionar un dispositivo de separación de partículas, por ejemplo, un tambor de separación ciclónico, en el que las partículas de coque se separan del gas de renovación efluente.

Regeneración

35 Durante el procedimiento de conversión, se forma algo de material carbonoso o de coque en la composición del catalizador que no se elimina mediante renovación sin oxígeno con gas de renovación que contiene H_2 . Se utiliza una regeneración oxidativa para eliminar al menos una porción de este material de coque de la composición de catalizador. El ciclo de regeneración comienza interrumpiendo el flujo de materia prima a los tubos del reactor y reduciendo la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina). El gas de combustible hidrocarburos, que incluye la materia prima o el producto del reactor (hidrocarburos C5 acíclicos y cíclicos), se purga de los tubos del reactor utilizando un gas de purga, por ejemplo, N_2 . Después de la purga de hidrocarburos, se proporciona a los tubos del reactor un gas de regeneración que comprende un material oxidante tal como oxígeno, por ejemplo, aire. El gas de regeneración se pone en contacto con la composición de catalizador dentro de los tubos del reactor para eliminar por oxidación al menos 10% en peso ($\geq 10\%$ en peso) del material de coque presente al comienzo de la regeneración. Se elimina entre aproximadamente 10% en peso y aproximadamente 100% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 90% en peso y aproximadamente 100% en peso de material de coque. Después de la extracción del material de coque, el flujo de gas de renovación se detiene y el gas de purga se reintroduce para purgar el gas de regeneración que contiene oxígeno de los tubos del reactor. Después de purgar el oxígeno, se puede reanudar el flujo de materia prima tipo hidrocarburos C5 acíclicos, junto con una mayor cantidad de transferencia de calor por convección desde la corriente de gas caliente (por ej., el escape de la turbina).

La regeneración, incluida la purga antes y después de la oxidación del coque, requiere para completarse menos que aproximadamente 10 días, preferiblemente menos que aproximadamente 3 días. La regeneración puede realizarse entre aproximadamente una vez cada 6 días y aproximadamente una vez cada 180 días, preferiblemente entre aproximadamente una vez cada 10 días y aproximadamente una vez cada 40 días.

55 Disposición de múltiples recintos

El sistema de conversión puede comprender además dos o más pluralidades de tubos del reactor paralelos dentro de los recintos de transferencia de calor por convección. El sistema de conversión puede comprender dos o más recintos, cada recinto comprende una pluralidad de tubos del reactor paralelos que contienen composición de

catalizador. El sistema de conversión también puede comprender medios para controlar el flujo de la corriente de gas caliente (por ej., el gas escape de la turbina) a cada pluralidad. Los medios de control de flujo adecuados incluyen válvulas de control, deflectores, rejillas, amortiguadores y/o conductos.

5 El procedimiento de conversión del sistema de conversión especificado puede comprender proporcionar un gas de renovación o un gas de regeneración a una o más pluralidades de tubos del reactor y, al mismo tiempo, proporcionar materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos a una o más pluralidades diferentes de tubos del reactor.

10 La Figura 1 ilustra una posible disposición 220 para múltiples reactores (pluralidades de tubos del reactor) interconectados en paralelo. La materia prima que comprende hidrocarburos C5 (p. ej., hidrocarburos C5 acíclicos) puede distribuirse a todos los reactores desde un cabezal 201 de materia prima (en la Figura 1 no se muestran todos los conductos de cada cabezal a cada reactor). El producto se puede recolectar de todos los reactores a través de un cabezal 204. Para obtener información sobre las posibles disposiciones del producto recolectado, consúltense las solicitudes de los documentos:

- 1) USSN 62/250.678, registrado el 4 de noviembre de 2015;
- 2) USSN 62/250.692, registrado el 4 de noviembre de 2015;
- 15 3) USSN 62/250.702, registrado el 4 de noviembre de 2015; y
- 4) USSN 62/250.708, registrado el 4 de noviembre de 2015.

20 De manera similar, puede haber un cabezal 202 de suministro de gas de renovación para el gas de renovación y/o un cabezal 200 de suministro de gas de regeneración para el gas de regeneración que se distribuye a todos los reactores. Un cabezal 205 de efluente de regeneración puede recoger el efluente de regeneración de todos los reactores. Asimismo, un cabezal 203 de efluente de renovación puede recoger el efluente de renovación de todos los reactores. Si bien en la Figura 1 se muestra una disposición de cuatro (4) reactores, la invención no está limitada por este número. Disposiciones de reactores múltiples que tienen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más reactores son adecuadas para la invención. Es preferible una disposición de reactor múltiple que tenga cinco (5) reactores.

25 La materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos puede proporcionarse desde el cabezal de alimentación 201 a al menos un reactor, por ej., a través del conducto 206 al reactor 210 y/o a través del conducto 208 al reactor 212, como parte del ciclo de conversión "de la materia prima petrolífera". El efluente del reactor que comprende el producto C5 cíclico que sale de los reactores "de materia prima petrolífera" (por ej., a través de los conductos 214 y/o 216) se combina y se lleva a través del cabezal común 204 del producto. Simultáneamente a la conversión "de la materia prima petrolífera", el gas de renovación puede ser proporcionado a uno o más reactores, por ej., a través del conducto 207 al reactor 211. De manera similar, el gas de regeneración y el gas de purga pueden proporcionarse simultáneamente a uno o más reactores a través del cabezal de suministro de gas de regeneración 200, por ejemplo, a través del conducto 209 al reactor 213. El efluente de regeneración se puede recoger del uno o más reactores provistos de gas de regeneración y gas de purga. Por ejemplo, el efluente de regeneración puede recogerse desde el reactor 213 a través del conducto 217 hasta el cabezal 205 de efluente de regeneración. El efluente de renovación puede recogerse del uno o más reactores provistos de gas de renovación. Por ejemplo, el efluente de renovación puede recogerse desde el reactor 211 a través del conducto 215 hasta el cabezal 203 de efluente de renovación. Cada reactor está diseñado con sistemas de válvulas que no se muestran para permitir la conexión y el aislamiento de todos los diversos cabezales dependiendo de si el reactor está en uso para los ciclos de conversión de materia prima petrolífera, renovación y/o regeneración. La figura indica flujos en un punto específico en el tiempo. Debe reconocerse que en otros momentos los flujos pueden apartarse de los que se muestran en la figura, ya que los reactores pueden estar expuestos periódicamente a ciclos de conversión de materia prima petrolífera, renovación y/o regeneración. Se puede usar cualquier sistema de válvulas y de control conocido en la técnica, por ejemplo, doble bloqueo y purga para evitar el contacto de gases inflamables y oxidantes.

45 Ventajosamente, el procedimiento de conversión puede comprender una disposición cíclica simultánea para la conversión de materia prima petrolífera, renovación y/o regeneración en un sistema de conversión de múltiples reactores. El tiempo de conversión "de la materia prima petrolífera" es típicamente mayor que 10 minutos, a menudo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 días. El tiempo de renovación es típicamente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 2 horas. La disposición 220 indicada en la Figura 1 permite múltiples reactores, por ejemplo, los reactores 210, 211 y 212, pueden repetir un ciclo rotativo de conversión "de la materia prima petrolífera" y renovación, mientras que al menos otro reactor, por ej., el reactor 213, completa la regeneración. Cuando se completa la regeneración de un reactor, por ej., el reactor 213, se puede volver al ciclo de conversión "de materia prima petrolífera"/renovación, mientras que otro reactor, por ej., el reactor 210, se puede sacar del ciclo para la regeneración según sea necesario. Ventajosamente, tal disposición proporciona una composición de producto más consistente al tiempo que reduce la cantidad de equipamiento necesario.

55 **Realizaciones adicionales**

También se describen los siguientes aspectos de la descripción:

Realización 1. Un procedimiento integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en el que el procedimiento comprende:

- a) Comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;
- 5 b) Quemar gas combustible con la corriente de gas comprimido en una turbina para producir energía en la turbina y una corriente de escape de la turbina;
- c) Proporcionar materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;
- d) Poner en contacto la materia prima con la composición de catalizador en tubos del reactor paralelos mientras se transfiere calor desde la corriente de escape de la turbina a la superficie exterior de la pared de los tubos del reactor; y
- 10 e) Obtener el efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos en el que los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno.

Realización 2. El procedimiento de la Realización 1, en el que los tubos del reactor tienen un perfil de temperatura inverso.

- 15 Realización 3. El procedimiento de la Realización 1 o 2, en el que la materia prima y la corriente de escape de la turbina fluyen en la misma dirección proporcionando un flujo de calor en la entrada que es mayor que el flujo de calor en la salida de los tubos del reactor.

Realización 4. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 3, que comprende además usar la energía de la turbina para: i) poner en marcha un generador que produce energía eléctrica y/o ii) poner en marcha un compresor.

- 20 Realización 5. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 4, que comprende además quemar gas combustible adicional con oxígeno sin reaccionar en la corriente de escape de la turbina para aumentar la temperatura de la corriente de escape de la turbina antes de dicha transferencia de calor por convección en la etapa d).

- 25 Realización 6. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 5, en el que el contacto de la materia prima y la composición de catalizador se realiza en presencia de H₂ e hidrocarburos C1, C2, C3 y/o C4.

Realización 7. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 6, que comprende además promover la transferencia de calor a la composición catalítica proporcionando aletas o contornos en el interior y/o el exterior de los tubos del reactor.

- 30 Realización 8. El procedimiento de la Realización 7, en el que las aletas y/o los contornos promueven un flujo de calor en la entrada que es mayor que el flujo de calor en la salida de los tubos del reactor.

- 35 Realización 9. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 8, que comprende además mezclar materia prima e hidrocarburos C5 cíclicos convertidos en la dirección radial proporcionando medios internos de mezclado dentro de los tubos del reactor, en donde los medios internos de mezclado se colocan: i) dentro del lecho de la composición de catalizador o ii) en porciones de los tubos del reactor que separan dos o más zonas de composición de catalizador.

Realización 10. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 9, en el que la puesta en contacto de la materia prima y la composición de catalizador tienen lugar a una temperatura de aproximadamente 450°C a aproximadamente 800°C.

- 40 Realización 11. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 10, en el que la materia prima suministrada a los tubos del reactor tiene una temperatura de aproximadamente 450°C a aproximadamente 550°C en la entrada del reactor.

Realización 12. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 11, en el que los tubos del reactor tienen una presión de salida de aproximadamente 4 kPa-a (4 psia) a aproximadamente 50 kPa-a (50 psia) durante el contacto con la materia prima.

- 45 Realización 13. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 12, en el que los tubos del reactor tienen una pérdida de carga medida desde la entrada del reactor hasta la salida del reactor de aproximadamente 6,895 kPa (1 psi) a aproximadamente 689,5 kPa (100 psi) durante el contacto con la materia prima.

Realización 14. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 13, en el que al menos aproximadamente 30% en peso de los hidrocarburos C5 acíclicos se convierte en ciclopentadieno.

- 50 Realización 15. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 14, en el que la composición de catalizador

comprende platino sobre ZSM-5, platino sobre zeolita L y/o platino sobre sílice modificada con silicatos.

Realización 16. El procedimiento de la Realización 15, en el que la composición de catalizador comprende además un material inerte.

5 Realización 17. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 16, en el que la composición de catalizador es un extruido que tiene un diámetro de 2 mm a 20 mm.

Realización 18. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 17, en el que la sección transversal de la composición del catalizador está conformada con uno o más secciones lobulares y/o cóncavas.

Realización 19. El procedimiento de la Realización 18, en el que las secciones lobulares y/o cóncavas de la composición de catalizador están en espiral.

10 Realización 20. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 19, en el que la velocidad espacial por hora y peso basada en el contenido de catalizador activo en los tubos del reactor es de 1 a 1000 h⁻¹.

Realización 21. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 20, en el que el diámetro interno de los tubos del reactor es de aproximadamente 20 mm a aproximadamente 200 mm.

15 Realización 22. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 21, en el que: i) la materia prima, un gas de regeneración o un gas de renovación se conduce hacia y desde los tubos del reactor a través de colectores de entrada y salida.

Realización 23. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 22, que comprende además transferir una cantidad adicional de calor por convección desde el escape de la turbina al gas de renovación, gas de regeneración, la materia prima, el gas combustible, la corriente de gas que comprende oxígeno y/o vapor de agua.

20 Realización 24. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 23, que además comprende: i) proporcionar dos o más pluralidades de tubo(s) paralelo(s) del reactor, tubos del reactor que comprenden la composición catalítica y ii) proporcionar un gas de renovación o un gas de regeneración a una o más pluralidades de tubos del reactor y, al mismo tiempo, proporcionar materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos a una o más pluralidades diferentes de tubos del reactor.

25 Realización 25. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 24, que además comprende:

a) Suspender el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y reducir la cantidad de calor transferido por convección desde el escape de la turbina;

b) Proporcionar un gas de renovación que comprende H₂;

30 c) Poner en contacto el gas de renovación con la composición de catalizador para eliminar al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador; y

d) Suspender el suministro de un gas de renovación y reanudar el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y aumentar la cantidad de calor transferido por convección desde el escape de la turbina.

Realización 26. El procedimiento de la Realización 25, en el que la duración de las etapas a) a d) es de 1,5 horas o menos.

35 Realización 27. El procedimiento de las Realizaciones 25 o 26, en el que el contacto con el gas de renovación tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 900°C.

Realización 28. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 25 a 27, en el que los tubos del reactor tienen una presión de salida de aproximadamente 5 kPa-a (5 psia) a aproximadamente 250 kPa-a (5 psia) mientras entran en contacto con el gas de renovación.

40 Realización 29. El procedimiento de las Realizaciones 25 o 26, en el que el contacto con el gas de renovación tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 575°C a aproximadamente 750°C.

Realización 30. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 25, 26 o 29, en el que los tubos del reactor tienen una presión de salida de aproximadamente 25 kPa-a (25 psia) a aproximadamente 250 kPa-a (250 psia), mientras entran en contacto con el gas de renovación.

45 Realización 31. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 25 a 30, en el que el coque se deposita incrementalmente y al menos se elimina el 10% en peso del material de coque depositado incrementalmente de la composición de catalizador.

Realización 32. El procedimiento de cualquiera de las Realizaciones 1 a 31 que además comprende:

- a) Suspender el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y reducir la cantidad de calor transferido por convección desde el escape de la turbina;
- b) Purgar cualquier gas combustible, incluyendo materia prima y producto del reactor, de los tubos del reactor;
- 5 c) Poner en contacto un gas de regeneración que comprende un material oxidante con la composición de catalizador para eliminar por oxidación al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador;
- d) Purgar el gas de regeneración de los tubos del reactor; e
- e) Interrumpir la purga con gas de regeneración y reanudar el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos acíclicos C5 y aumentar la cantidad de calor transferido por convección desde el escape de la turbina.
- 10 Realización 33. Un sistema de conversión integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en donde el sistema comprende:
- a) Un compresor para comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;
- b) Una turbina para quemar gas combustible con la corriente de gas comprimido en la turbina para producir energía en la turbina y una corriente de escape de la turbina;
- c) Una corriente de materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;
- 15 d) Tubos del reactor paralelos que comprenden composición de catalizador; y
- e) Una corriente efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos producidos al poner en contacto al menos una porción de la materia prima con la composición de catalizador en el tubo o tubos paralelos del reactor mientras se transfiere calor, preferiblemente por convección, desde la corriente de escape de la turbina a la superficie exterior del pared de los tubos del reactor, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno.
- 20 Realización 34. El sistema de la Realización 33, en el que los tubos del reactor tienen un perfil de temperatura inverso.
- Realización 35. El sistema de las Realizaciones 33 o 34, en el que la materia prima y la corriente de escape de la turbina fluyen en la misma dirección proporcionando un flujo de calor en la entrada que es mayor que el flujo de calor en la salida de los tubos del reactor.
- 25 Realización 36. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 35, que comprende además al menos un dispositivo de combustión que permite el aporte adicional de calor en la corriente de escape de la turbina.
- Realización 37. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 36, que comprende además aletas o contornos en el interior o exterior de los tubos del reactor que promueven la transferencia de calor a la composición catalítica.
- 30 Realización 38. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 37, que comprende además partes internas de mezclado colocadas dentro de los tubos del reactor que proporcionan mezclado en la dirección radial, en donde las partes internas de mezclado están posicionadas: i) dentro del lecho de la composición de catalizador o ii) en porciones de los tubos del reactor que separan dos o más zonas de composición de catalizador.
- Realización 39. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 38, en el que la composición de catalizador comprende platino sobre ZSM-5, platino sobre zeolita L y/o platino sobre sílice modificada silicatos.
- 35 Realización 40. El sistema de la Realización 39, en el que la composición de catalizador comprende además un material inerte.
- Realización 41. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 40, en el que la composición de catalizador es un extruido con un diámetro de 2 mm a 20 mm.
- 40 Realización 42. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 41, en el que la sección transversal de la composición del catalizador está conformada con una o más secciones lobulares y/o cóncavas.
- Realización 43. El sistema de la Realización 42, en el que las secciones lobulares y/o cóncavas de la composición catalítica están en espiral.
- 45 Realización 44. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 43, en el que el diámetro de los tubos del reactor es de aproximadamente 20 mm a aproximadamente 200 mm.
- Realización 45. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 44, que comprende además colectores de entrada y salida en comunicación fluida con los tubos del reactor en donde la materia prima, un gas de regeneración o un gas de renovación se conduce hacia y desde los tubos del reactor a través de los colectores de entrada y

salida.

5 Realización 46. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 45, que además comprende medios de transferencia de calor para transferir una cantidad adicional de calor por convección desde el escape de la turbina al gas de renovación, el gas de regeneración, la materia prima, el gas combustible, la corriente de gas que comprende oxígeno y/o vapor de agua.

Realización 47. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 46, que comprende además un generador para producir energía eléctrica y/o un compresor en el que el generador y/o el compresor se ponen en marcha con la energía de la turbina.

10 Realización 48. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 47, que además comprende: i) dos o más pluralidades de tubo(s) paralelo(s) de reactor, tubos del reactor que comprenden composición de catalizador y ii) una corriente de gas de renovación o de regeneración proporcionada a una o más pluralidades de tubos del reactor en donde la materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos se proporciona simultáneamente a una o más pluralidades diferentes de tubos del reactor.

Realización 49. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 48, que además comprende:

15 a) Una corriente de gas de renovación que comprende H₂; y
b) Un medio para poner en contacto el gas de renovación con la composición de catalizador para eliminar al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador.

Realización 50. El sistema de cualquiera de las Realizaciones 33 a 49, que además comprende:

20 a) Una corriente de purga que comprende un gas inerte y una corriente de gas de regeneración que comprende un material oxidante; y

b) Un medio para: i) purgar cualquier gas combustible, incluidos la materia prima y el producto del reactor, de los tubos del reactor y ii) poner en contacto el gas de regeneración con la composición de catalizador para eliminar por oxidación al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador.

Aplicabilidad industrial

25 El primer efluente del reactor tipo hidrocarburos obtenido durante el procedimiento de conversión de hidrocarburos C5 acíclicos que contienen hidrocarburos C5 cíclicos, ramificados y lineales y, opcionalmente, que contienen cualquier combinación de hidrógeno, hidrocarburos C4 y subproductos más ligeros, o hidrocarburos C6 y subproductos más pesados es un producto valioso en sí mismo. Preferiblemente, CPD y/o DCPD pueden separarse del efluente del reactor para obtener corrientes de producto purificadas, que son útiles en la producción de una
30 variedad de productos de alto valor.

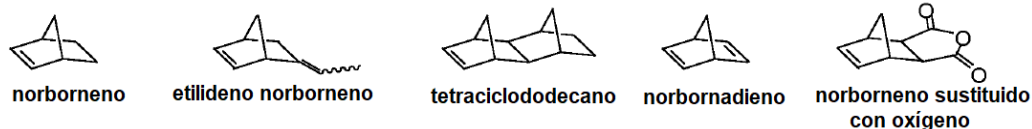
Por ejemplo, una corriente de producto purificado que contiene 50% en peso o más, o preferiblemente 60% en peso o más de DCPD es útil para producir resinas de hidrocarburos, resinas de poliésteres insaturados y materiales epoxídicos. Una corriente de producto purificado que contiene 80% en peso o más, o preferiblemente 90% en peso o más de CPD es útil para producir productos de reacción de Diels-Alder formados de acuerdo con el siguiente
35 Esquema de reacción (I):

Esquema I



donde R es un heteroátomo o un heteroátomo sustituido, un radical hidrocarbilo C1-C50 sustituido o no sustituido (a menudo un radical hidrocarbilo que contiene dobles enlaces), 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 de la monoolefina usada para obtener el producto de reacción de Diels-Alder representado en el Esquema (I), se puede usar una corriente de producto purificado que contiene 80% en peso o más, o preferiblemente 90% en peso o más, de CPD para formar productos de reacción de Diels-Alder de CPD con uno o más de los siguientes: otra molécula de CPD, dienos conjugados, acetilenos, alenos, olefinas disustituidas, olefinas trisustituidas, olefinas cíclicas y versiones sustituidas de las anteriores. Los productos de reacción de Diels-Alder preferidos incluyen norborneno, etilideno norborneno, norbornenos sustituidos (incluidos norbornenos que contienen oxígeno), norbornadienos y tetraciclododeceno, como se ilustra en las siguientes estructuras:

40
45

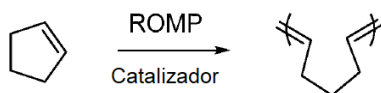


Los productos de reacción de Diels-Alder anteriores son útiles para producir polímeros y copolímeros de olefinas cíclicas copolimerizadas con olefinas tales como etileno. El copolímero de olefina cíclica resultante y los productos del polímero de olefina cíclica son útiles en una variedad de aplicaciones,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

5 Una corriente de producto purificado que contiene 99% en peso o más de DCPD es útil para producir polímeros de DCPD usando, por ejemplo, catalizadores de polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP). Los productos del polímero de DCPD son útiles para formar artículos, particularmente piezas moldeadas, por ej., palas de turbinas eólicas y piezas de automóviles.

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

Esquema II



15 El ciclopentano separado es útil como agente de expansión y como disolvente. Los productos tipo hidrocarburos C5 lineales y ramificados son útiles para la conversión en olefinas y alcoholes superiores. Los productos tipo hidrocarburos C5 cíclicos y no cíclicos, opcionalmente después de la hidrogenación, son útiles como potenciadores del octanaje y componentes de mezclas de combustibles para transporte.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

20 Con referencia a la Figura 2, se suministra una materia prima 10 que comprende un hidrocarburo C5 acíclico a los tubos 23 paralelos del reactor en el recinto 20. La materia prima se pone en contacto con la composición de catalizador (no mostrada) dentro de los tubos 23 del reactor. Un efluente 32 del reactor que comprende un hidrocarburo C5 cíclico (p. ej., ciclopentadieno) se elimina como un producto o para su posterior procesamiento.

25 Una corriente 60 de gas que comprende oxígeno se comprime en el compresor 61. El gas combustible 62 se combina con gas comprimido en el compresor 61 y se quema en la turbina 63 produciendo energía 64 en la turbina y la corriente 70 de escape de la turbina. Opcionalmente, se suministra gas combustible 82 adicional a los dispositivos 81 adicionales de combustión en el recinto 80 donde el gas combustible 82 adicional se quema con oxígeno sin reaccionar en la corriente de escape de la turbina aumentando la temperatura de la corriente de escape de la turbina. La energía 64 de la turbina se usa para hacer girar el compresor 61 y para hacer girar un generador (no mostrado) que produce energía eléctrica.

35 Al menos una porción de la corriente 70 de escape de la turbina se conduce al recinto 20 a través del conducto 71, donde el calor se transfiere por convección desde la corriente 70 de escape de la turbina a la superficie exterior de las paredes del o de los tubos 23 del reactor. La materia prima 10 y la corriente 70 de escape de la turbina fluyen en la misma dirección dentro del recinto 20, proporcionando un flujo de calor mayor cerca de la entrada de los tubos 23 del reactor y un flujo de calor menor cerca de la salida de los tubos 23 del reactor. El o los tubos 23 del reactor tienen un perfil de temperatura inverso. La temperatura y el caudal de la corriente 70 de escape de la turbina conducida al recinto 20 se controlan en base a la temperatura deseada del efluente 32 del reactor que sale del o de los tubos 23 del reactor.

40 Se transfiere una cantidad adicional de calor por convección desde la corriente 70 de escape de la turbina dentro del recinto 20 para calentar: i) la materia prima 10 en el intercambiador 12, ii) el gas de renovación 41 en el intercambiador 42, y iii) el vapor de agua 90 en el intercambiador 91. Intercambiadores adicionales (no se muestran) transfieren opcionalmente el calor del escape de la turbina al gas combustible 62, al gas de regeneración 53 y/o a la corriente 60 de gas que contiene oxígeno. El vapor de agua calentado producido en el intercambiador 91 se conduce a través del conducto 92 para, entre otros, su uso posterior como una corriente en servicios públicos. La corriente 72 de escape enfriada se conduce lejos del recinto 20 a través del conducto 26.

La materia prima 10 se conduce a través del conducto 11 al intercambiador 12 y se precalienta de aproximadamente 450°C a aproximadamente 550°C y se conduce desde el intercambiador 12 al o a los tubos 23 del reactor a través

- del conducto 13, el colector de entrada 14 y el conducto 15. La materia prima 10 se pone en contacto con la composición de catalizador (no mostrada) a de aproximadamente 450°C a aproximadamente 800°C en el o los tubos 23 del reactor. La presión de salida del o de los tubos 23 del reactor se mantiene entre aproximadamente 4 kPa-a (4 psia) y aproximadamente 50 kPa-a (50 psia) durante el contacto. La materia prima 10 y el hidrocarburo C5 cíclico convertido (p. ej., ciclopentadieno) se mezclan en la dirección radial por medio de elementos internos de mezclado (no mostrados) dentro del o de los tubos 23 del reactor. Al menos aproximadamente el 30% en peso de los hidrocarburos C5 acíclicos en la materia prima 10 se convierten en ciclopentadieno. La pérdida de carga a través del o de los tubos 23 del reactor medida desde la entrada 16 del reactor a la salida 33 del reactor es de aproximadamente 6,895 kPa (1 psi) a aproximadamente 689,5 kPa (100 psi) durante el contacto.
- 5 El flujo 10 de materia prima puede interrumpirse y el flujo del escape 70 de la turbina puede disminuirse o desviarse para llevar a cabo la renovación. Se proporciona un gas de renovación 45 que comprende H₂ a través del sistema de renovación 40 y el conducto 41. El gas de renovación 45 se calienta opcionalmente con calor convectivo en el intercambiador 42 y se conduce al o a los tubos 23 del reactor a través del conducto 43, el colector de entrada 14 y el conducto 15. El gas de renovación 45 se pone en contacto con la composición de catalizador (no mostrada) dentro del o de los tubos 23 del reactor a de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C para eliminar al menos una porción de material de coque (no mostrado) de la composición de catalizador. La presión de salida del o de los tubos 23 del reactor es de aproximadamente 5 kPa-a (5 psia) a aproximadamente 250 kPa-a (250 psia) durante el contacto con el gas de renovación 45. Al menos el 10% en peso del material de coque depositado incrementalmente se elimina de la composición de catalizador.
- 10 El efluente de renovación sale del o de los tubos 23 del reactor y se conduce al sistema de renovación 40 a través del conducto 30, el colector de salida 31 y el conducto 44. Dentro del sistema de renovación 40, el efluente de renovación que comprende hidrocarburos ligeros, hidrógeno sin reaccionar y partículas de coque se envía a un dispositivo de compresión (no mostrado) y luego a un aparato de separación (tampoco mostrado) en el que se producen un gas enriquecido en hidrocarburos ligeros y un gas empobrecido en hidrocarburos ligeros. El gas de hidrocarburos ligeros (no mostrado) se lleva para su uso, *entre otros*, como gas combustible. La corriente agotada de hidrocarburos ligeros (que tampoco se muestra) se combina con gas de renovación 45 nuevo en el sistema de renovación 40 y se proporciona al o a los tubos 23 del reactor. Después de la eliminación de suficiente coque, el flujo de gas de renovación 45 se interrumpe y se proporciona materia prima 10 y se reanuda el flujo acrecentado del escape 70 de la turbina.
- 15 El flujo de materia prima 10 puede interrumpirse y el flujo del escape 70 de la turbina puede disminuirse para llevar a cabo la regeneración. Se proporciona un gas de purga 54 a través del sistema de regeneración 50 y el conducto 51. Se proporciona un flujo de gas de purga 54 para purgar cualquier gas combustible, incluyendo la materia prima y el producto del reactor, del o de los tubos 23 del reactor y los conductos y colectores relacionados. Después de la purga, el gas de regeneración 53 que comprende un material oxidante, por ej., aire, se proporciona a través del sistema de regeneración 50 y el conducto 51. El gas de regeneración 53 se conduce al o a los tubos 23 del reactor a través del conducto 51, el colector de entrada 14 y el conducto 15. El gas de regeneración 53 se pone en contacto con la composición de catalizador (no mostrada) dentro del o de los tubos 23 del reactor para eliminar al menos una porción de material de coque (no mostrado) de la composición de catalizador por oxidación con el gas de regeneración 53. El efluente de regeneración sale del o de los tubos 23 del reactor y se conduce al sistema de regeneración 50 a través del conducto 30, el colector de salida 31 y el conducto 52. Cuando se ha eliminado suficiente coque, por ej., se ha eliminado al menos 10% en peso de coque o cuando no se detecta más oxidación por la baja concentración de productos de oxidación tales como CO o CO₂ que salen del o de los tubos 23 del reactor, se interrumpe el flujo del gas de regeneración 53. El flujo de gas de purga 54 se reanuda para purgar el gas de regeneración del o de los tubos 23 del reactor. Después de la purga, se reanuda el flujo de materia prima 10 y el flujo acrecentado del escape 70 de la turbina.
- 20 Con referencia a la Figura 3, se ilustra un sistema y procedimiento de conversión integrados para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos. El sistema de conversión 101 comprende un filtro 100 que filtra una corriente de gas que comprende oxígeno (aire) que se conduce a un compresor 105. El aire comprimido se quema con gas combustible (no mostrado) en la turbina 110. La expansión del gas de combustión dentro de la turbina 110 produce energía en la turbina y una corriente de escape de la turbina (no mostrada). La energía de la turbina pone en marcha el compresor 105 y el generador eléctrico 160 que produce energía eléctrica. El dispositivo de combustión 120 que comprende quemadores 121 en el conducto proporciona un aporte de calor adicional a la corriente de escape de la turbina. El calor de la corriente de escape de la turbina se transfiere por convección a los tubos 131 del reactor. Una corriente de materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos (no mostrada) se conduce a los tubos 131 del reactor a través del colector de entrada 130. La materia prima se pone en contacto con la composición catalítica (no mostrada) en los tubos 131 del reactor y el efluente del reactor (que tampoco se muestra) sale de los tubos 131 del reactor a través del colector de salida 132. Los medios 140 de transferencia de calor que comprenden tubos intercambiadores de transferencia de calor permiten que se transfiera calor adicional por convección desde el escape de la turbina antes de que el escape de la turbina salga por la chimenea 152 que comprende un silenciador 153 de gases de escape.
- 25 El gas de renovación y/o el gas de regeneración 141 se calientan en medios 140 de transferencia de calor y se conducen a los tubos 131 del reactor a través del conducto 142. La cantidad de transferencia de calor por

convección a los tubos 131 del reactor se puede reducir cerrando el deflector 116 y abriendo el deflector 115, que dirige al menos una parte del escape de la turbina lejos de los tubos 131 del reactor y a través de la chimenea 150 de derivación que comprende el silenciador 151.

Ejemplo 2

- 5 Se preparó una mezcla con ~ 22% de sólidos mezclando 8.800 g de agua DI, 600 g de solución de NaOH al 50%, 26 g de solución de aluminato de sodio al 43%, 730 g de solución de n-propilamina al 100%, 20 g de cristales semilla de ZSM-5 y 3.190 g de sílice Sipernat-340 en un recipiente cubo de 18,95 L (5 galones). La mezcla se cargó luego en un autoclave de 18,95 L (5 galones). La mezcla tenía la siguiente composición en moles:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 470$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \sim 10,7$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 \sim 0,16$$

$$\text{Na}/\text{SiO}_2 \sim 0,16$$

$$\text{n-PA}/\text{Si} \sim 0,25$$

- 10 En el autoclave, la mezcla se mezcló a 350 rpm y se hizo reaccionar a 99°C (210°F) durante 72 horas. La suspensión de reacción resultante se descargó y se almacenó en un recipiente cubo de 18,95 L (5 galones). El patrón de XRD (no mostrado) del material sintetizado mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-5. La SEM (no mostrada) del material sintetizado muestra que el material estaba compuesto por una mezcla de cristales con un tamaño de 0,5 - 1 micrómetros. Los cristales sintetizados tenían una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ~ 467 y un contenido de Na de ~ 0,25% en peso.

- 15 Este material se calcinó durante 6 horas en nitrógeno a 482°C (900°F). Después de enfriar, la muestra se volvió a calentar a 482°C (900°F) en nitrógeno y se mantuvo durante tres horas. Luego, la atmósfera se cambió gradualmente a 1,1, 2,1, 4,2 y 8,4% de oxígeno en cuatro incrementos escalonados. Cada paso fue seguido por una espera de treinta minutos. La temperatura se aumentó a 537,8°C (1000°F), el contenido de oxígeno se incrementó a 16,8% y el material se mantuvo a 537,8°C (1000°F) durante 6 horas. Después de enfriar, se añadió 0,29% en peso de Ag mediante impregnación por humedad incipiente usando una solución acuosa de nitrato de plata. La muestra se secó durante cuatro horas a 120°C (250°F). Posteriormente, se añadió 0,44% en peso de Pt mediante impregnación por humedad incipiente usando una solución acuosa de hidróxido de platino y tetraamina. El catalizador se secó en aire a temperatura ambiente y luego a 120°C (250°F), y se calcinó en aire durante una hora a 320°C (610°F).

25 Ejemplo 3

- El catalizador del Ejemplo 2 se probó bajo dos perfiles de temperatura del reactor: un perfil de temperatura sustancialmente isotérmico y un perfil de temperatura inverso. El catalizador (0,5 g) se mezcló físicamente con cuarzo (1,5 g, malla 60-80) y se cargó en un reactor de acero inoxidable de 0,95 cm (3/8") de diámetro exterior y 45 cm (18") de largo. El lecho de catalizador se mantuvo en su lugar con lana de cuarzo y el espacio vacío del reactor se cargó con partículas gruesas de cuarzo. El catalizador se secó durante 1 hora en He (100 mL/min, 206,85 kPa-g (30 psig), 250°C) y luego se redujo durante 1 hora con H₂ (200 mL/min, 206,85 kPa-g (30 psig), 500°C). Luego se ensayó el rendimiento del catalizador con una alimentación que contenía n-pentano, H₂ y He resto hasta 100%.

- 35 Las condiciones de ensayo para mantener un perfil de temperatura isotérmico fueron las siguientes: 0,5 g de ZSM-5 (400:1)/0,4%Pt/0,2%Ag, C₅H₁₂ a 5 kPa-a (5 psia) en la entrada del reactor, alimentación H₂:C₅ 1:1 y 60 kPa-a (60 psia) de presión total con He hasta 100%, la WHSV fue 16,1 h⁻¹, la temperatura del lecho 600°C. Las condiciones de prueba para mantener un perfil de temperatura inverso fueron las siguientes: 0,5 g de ZSM-5 (400:1)/0,4%Pt/0,2%Ag, C₅H₁₂ a 5 kPa-a (5 psia) en la entrada del reactor, alimentación H₂:C₅ 1:1 y 60 kPa-a (60 psia) de presión total con He hasta 100%, la WHSV fue de 4,0 h⁻¹ para el experimento de gradiente y se aplicó un gradiente de temperatura lineal de 500 a 600°C. Los resultados de rendimiento del Ejemplo 3 se muestran en las Figuras 4 y 5.

- 45 Como se muestra en la Figura 4, un reactor que opera con un perfil de temperatura de gradiente o inverso (es decir, una temperatura menor en la entrada y una temperatura mayor en la salida), da como resultado un catalizador que tiene una mayor estabilidad sobre el de un reactor que opera isotérmicamente a la misma temperatura de salida. Específicamente, la Figura 4 muestra que, si bien el rendimiento total de hidrocarburos C₅ cíclicos para ambos perfiles de temperatura fue inicialmente similar, el rendimiento disminuyó al 43% de su valor original tras 53 horas en el reactor que tiene un perfil de temperatura isotérmico. Por el contrario, el rendimiento en un régimen operativo de perfil de temperatura inverso solo disminuyó al 73% de su valor original, y esta disminución en el rendimiento se produjo durante un período de tiempo más largo de 57 horas. Como se muestra en la Figura 5, un reactor que opera

isotérmicamente puede ser beneficioso sobre el que opera con un perfil de temperatura inverso o gradiente cuando se desea minimizar el rendimiento de subproductos C1-C4 de los productos de hidrocarburos craqueados.

Ejemplo 4

5 Se preparó una mezcla con ~ 22% de sólidos mezclando 950 g de agua DI, 53,5 g de solución de NaOH al 50%, 76,8 g de solución de n-propilamina al 100%, 10 g de cristales semilla ZSM-5 y 336 g de Sílice modificada Ultrasil PM™ y 4,4 g de nitrato de plata en un recipiente de 2 litros. La mezcla se cargó luego en un autoclave de 2 litros. La mezcla tenía la siguiente composición molar:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1000$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \sim 10,98$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 \sim 0,17$$

$$\text{Na}/\text{SiO}_2 \sim 0,17$$

$$\text{n-PA}/\text{Si} \sim 0,25$$

10 En el autoclave, la mezcla se mezcló a 250 rpm y se hizo reaccionar a 110°C (230°F) durante 72 horas. Los productos resultantes se filtraron y se lavaron con agua desionizada y luego se secaron durante la noche a 121,1°C (250°F). El patrón de XRD (no mostrado) del material sintetizado mostró la fase pura típica de la topología de ZSM-5. La SEM (no mostrada) del material sintetizado muestra que el material estaba compuesto por una mezcla de cristales grandes con un tamaño de < 1 micrómetro. Los cristales de ZSM-5 resultantes tenían una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de > 800, un contenido de Na de ~ 0,28% y de Ag de 0,9% en peso.

15 Este material se calcinó durante 6 horas en nitrógeno a 482°C. Después de enfriar, la muestra se volvió a calentar a 482°C (900°F) en nitrógeno y se mantuvo durante tres horas. Luego, la atmósfera se cambió gradualmente a 1,1, 2,1, 4,2 y 8,4% de oxígeno en cuatro incrementos escalonados. Cada etapa fue seguida por una espera de treinta minutos. La temperatura se aumentó a 537,8°C (1000°F), el contenido de oxígeno se incrementó a 16,8% y el material se mantuvo a 537,8°C (1000°F) durante 6 horas. Después de enfriar, se añadió 0,45% en peso de Pt mediante impregnación por humedad incipiente usando una solución acuosa de hidróxido de platino tetraamina. El catalizador se secó al aire a temperatura ambiente y luego a 121,1°C (250°F), y se calcinó al aire durante tres horas a 350°C. El catalizador en polvo se prensó (15 toneladas), se trituró y se tamizó para obtener un tamaño de partícula de malla 40-60.

Ejemplo 5

25 El catalizador del Ejemplo 4 se ensayó bajo dos estrategias operativas del reactor: una estrategia de continuamente con materia prima petrolífera y una estrategia intermitente de renovación con H_2 . El catalizador (0,5 g) se mezcló físicamente con cuarzo (1,5 g, malla 60-80) y se cargó en un reactor de acero inoxidable de 0,95 cm (3/8") de diámetro exterior y 45 cm (18") de largo. El lecho de catalizador se mantuvo en su lugar con lana de cuarzo y el espacio vacío del reactor se cargó con partículas gruesas de cuarzo. El catalizador se secó durante 1 hora en He (100 mL/min, 206,85 kPa-g (30 psig), 250°C) y luego se redujo durante 1 hora con H_2 (200 mL/min, 206,85 kPa-g (30 psig), 500°C). Luego se ensayó el rendimiento del catalizador con una alimentación que contenía n-pentano, H_2 y He hasta 100%. Las condiciones de ensayo para una estrategia de operación continuamente con materia prima petrolífera fueron las siguientes: 0,5 g [0,96% Ag]-ZSM-5/0,5% Pt, C_5H_{12} a 5,0 kPa-a (5,0 psia), relación molar $\text{H}_2:\text{C}_5$ 1:1, WHSV 14,7 h^{-1} , presión total 45 kPa-a (45 psia) durante el período con materia prima petrolífera. Las condiciones de ensayo para una estrategia intermitente de renovación con H_2 fueron las siguientes: el reactor se sometió a un ciclo durante una hora con materia prima petrolífera y una hora con renovación con H_2 en condiciones de 200 $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de H_2 a 600°C y 45 kPa-a (45 psia) toda de H_2 ; es decir, sin He adicional. Los resultados de rendimiento para ambas estrategias de operación se muestran en la Figura 6 como el rendimiento sitio-tiempo de los hidrocarburos C5 cíclicos (es decir, los moles de cC5/mol de Pt/segundo). La Figura 6 demuestra que la renovación con H_2 es capaz de mejorar la capacidad del catalizador con el tiempo para catalizar la ciclación de hidrocarburos C5.

40

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en donde el procedimiento comprende:
- a) Comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;
 - 5 b) Oxidar combustible con la corriente de gas comprimido para producir una corriente de gas caliente;
 - c) Proporcionar una materia prima que comprenda hidrocarburos C5 acíclicos;
 - d) Poner en contacto la materia prima con la composición catalítica en tubos del reactor paralelos mientras se transfiere calor por convección desde la corriente de gas caliente a la superficie exterior de las paredes de los tubos del reactor;
 - 10 e) Obtener el efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos, en el que los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno;
 - f) Suspender el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y reducir la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente;
 - g) Proporcionar un gas de renovación que comprende H₂;
 - 15 h) Poner en contacto el gas de renovación con la composición de catalizador para eliminar al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador; y
 - i) Suspender el suministro de un gas de renovación y reanudar el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y aumentar la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento es un procedimiento integrado para generar más energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en el que:
- b) El combustible oxidante se logra quemando gas combustible con la corriente de gas comprimido en una turbina para producir energía en la turbina y una corriente de gas caliente, en donde la corriente de gas caliente es una corriente de escape de la turbina.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que los tubos del reactor tienen un perfil de temperatura inverso o un perfil de temperatura isotérmico.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la materia prima y la corriente de gas caliente fluyen en la misma dirección proporcionando un flujo de calor cerca de la entrada que es mayor que el flujo de calor cerca de la salida de los tubos del reactor.
- 30 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende quemar combustible adicional con oxígeno sin reaccionar en la corriente de gas caliente para aumentar la temperatura de la corriente de gas caliente antes de dicha transferencia de calor por convección en la etapa d).
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contacto de la materia prima y la composición del catalizador se realiza en presencia de H₂, e hidrocarburos C₁, C₂, C₃ y/o C₄.
- 35 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de catalizador comprende platino sobre ZSM-5, platino sobre zeolita L y/o platino sobre sílice modificada con silicatos.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de catalizador es un material extruido que tiene un diámetro de 2 mm a 20 mm.
- 40 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sección transversal de la composición del catalizador está conformada con una o más secciones lobulares y/o cóncavas, y en el que las secciones lobulares y/o cóncavas de la composición del catalizador están en espiral o son rectas.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el diámetro interno de los tubos del reactor es de 20 mm a 200 mm.
- 45 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende transferir una cantidad adicional de calor por convección desde la corriente de gas caliente al gas de renovación, al gas de regeneración, a la materia prima, al combustible, a la corriente de gas que comprende oxígeno y/o vapor de agua.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende: i) proporcionar dos o más pluralidades de tubo(s) del reactor paralelo(s), tubos del reactor que contienen la

composición de catalizador y ii) proporcionar un gas de renovación o un gas de regeneración a una o más pluralidades de tubos del reactor y suministrar materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos a una o más pluralidades diferentes de tubos del reactor.

13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende:

- 5 a) Interrumpir el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y reducir la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente;
- b) Purgar cualquier gas combustible, incluyendo la materia prima y el producto del reactor, de los tubos del reactor;
- c) Poner en contacto un gas de regeneración que comprende un material oxidante con la composición de catalizador para eliminar por oxidación al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador;
- 10 d) Purgar el gas de regeneración de los tubos del reactor; y
- e) Suspender la purga con gas de regeneración y reanudar el suministro de una materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos y aumentar la cantidad de calor transferido por convección desde la corriente de gas caliente.
- 14.** Un sistema de conversión integrado para generar energía y convertir hidrocarburos C5 acíclicos en hidrocarburos C5 cíclicos, en donde el sistema comprende:
- 15 a) Un compresor para comprimir una corriente de gas que comprende oxígeno;
- b) Una turbina para quemar gas combustible con la corriente de gas comprimido en la turbina para producir energía en la turbina y una corriente de escape de la turbina;
- c) Una corriente de materia prima que comprende hidrocarburos C5 acíclicos;
- 20 d) Tubos del reactor paralelos que comprenden composición de catalizador;
- e) Una corriente efluente del reactor que comprende hidrocarburos C5 cíclicos producidos al poner en contacto al menos una porción de la materia prima con la composición del catalizador en el o los tubos paralelos del reactor mientras se transfiere calor desde la corriente de escape de la turbina a la superficie externa de la pared del o de los tubos del reactor, en donde los hidrocarburos C5 cíclicos comprenden ciclopentadieno.
- 25 f) Una corriente de gas de renovación que comprende H₂; y
- g) Un medio para poner en contacto el gas de renovación con la composición de catalizador para eliminar al menos una porción de material de coque sobre la composición de catalizador.

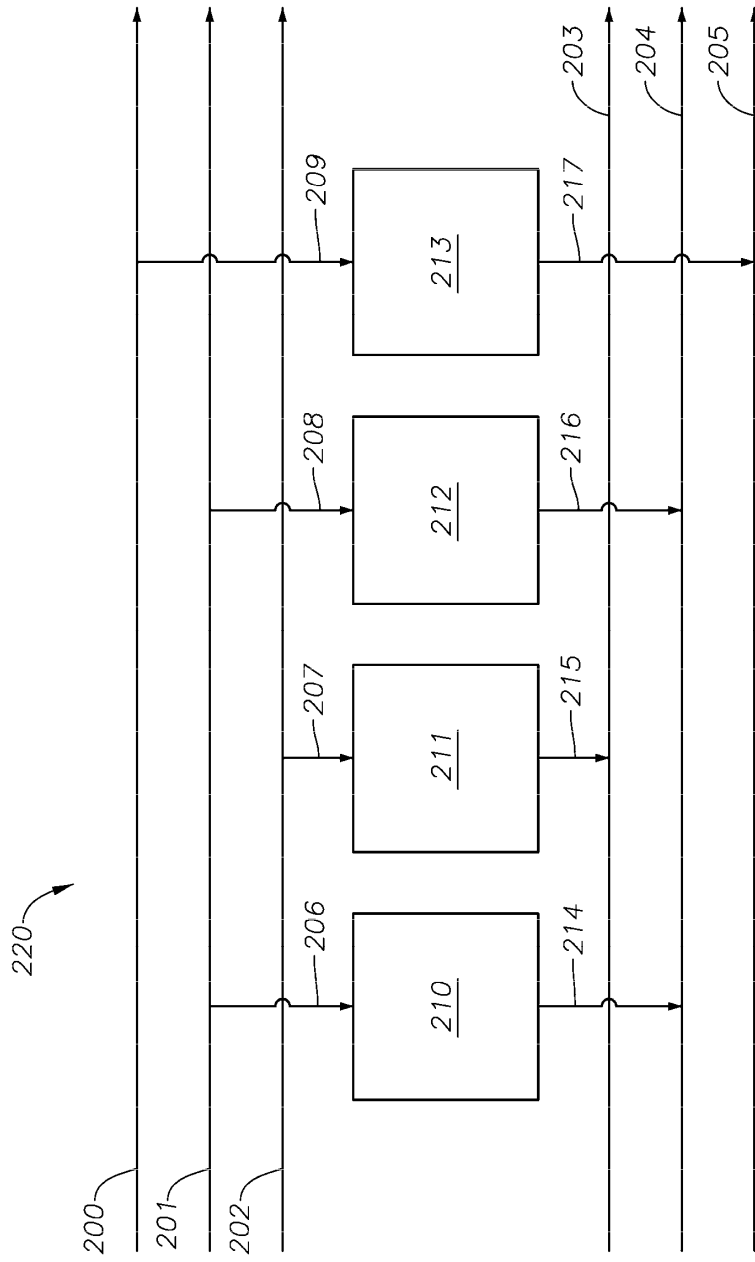


FIG. 1

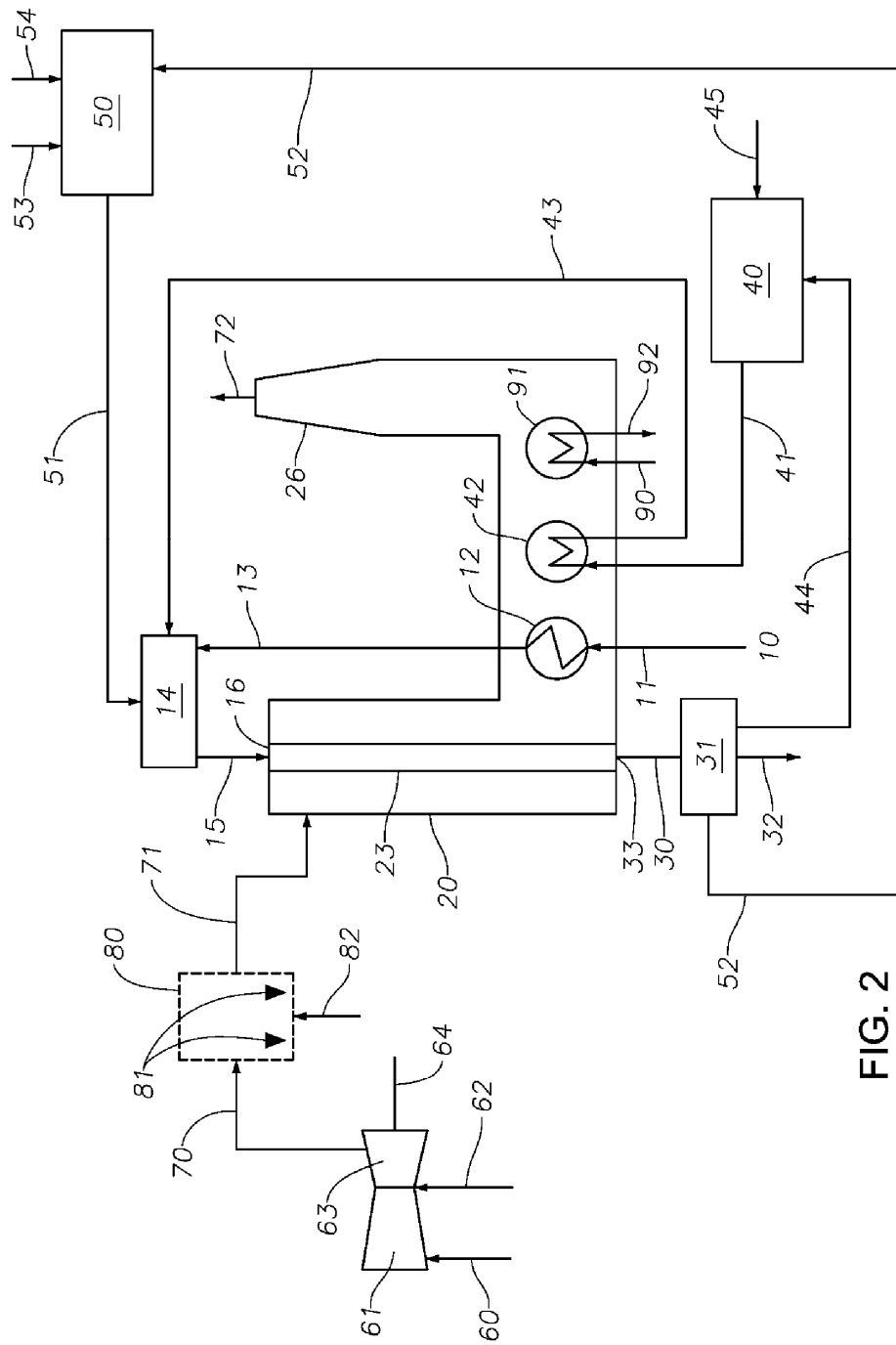


FIG. 2

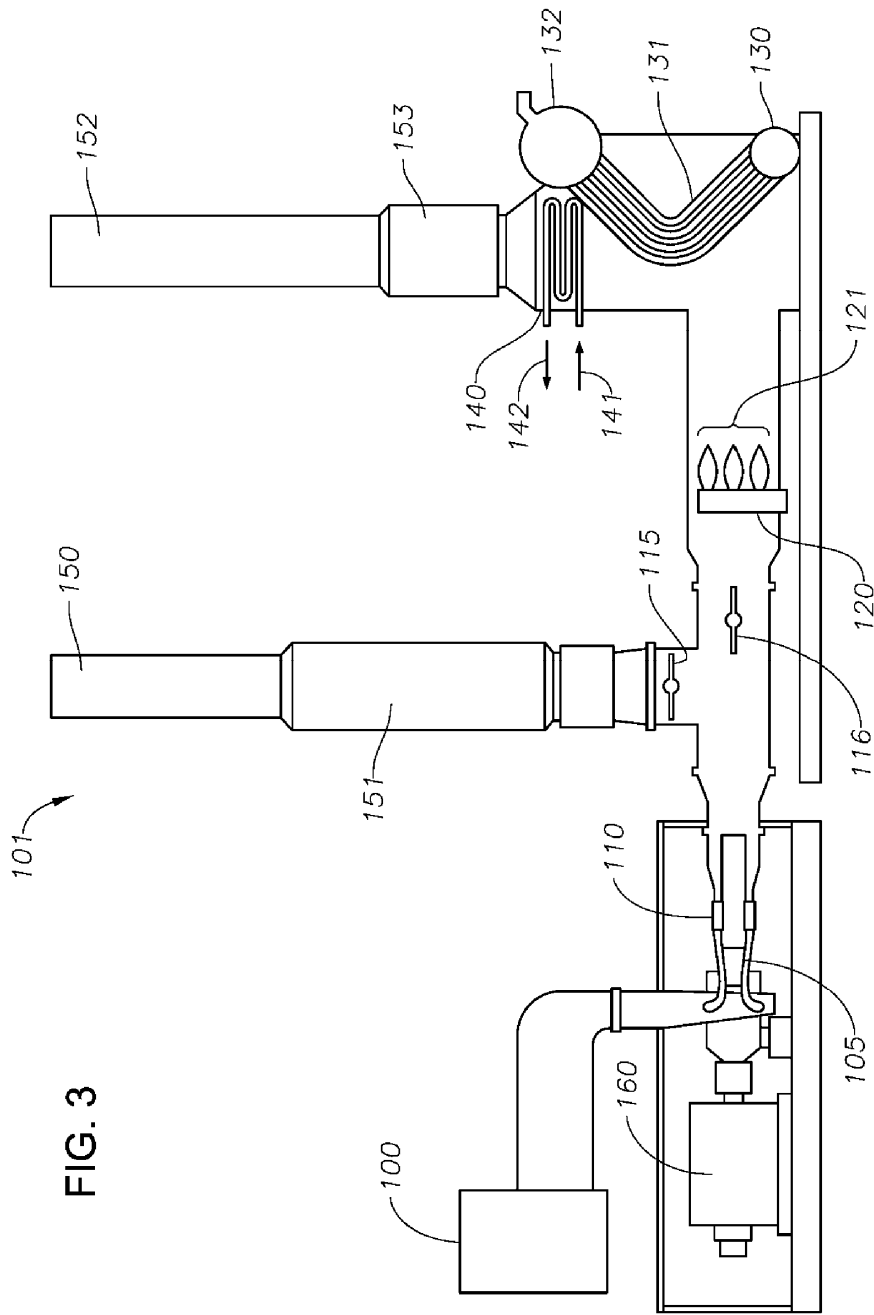


FIG. 3

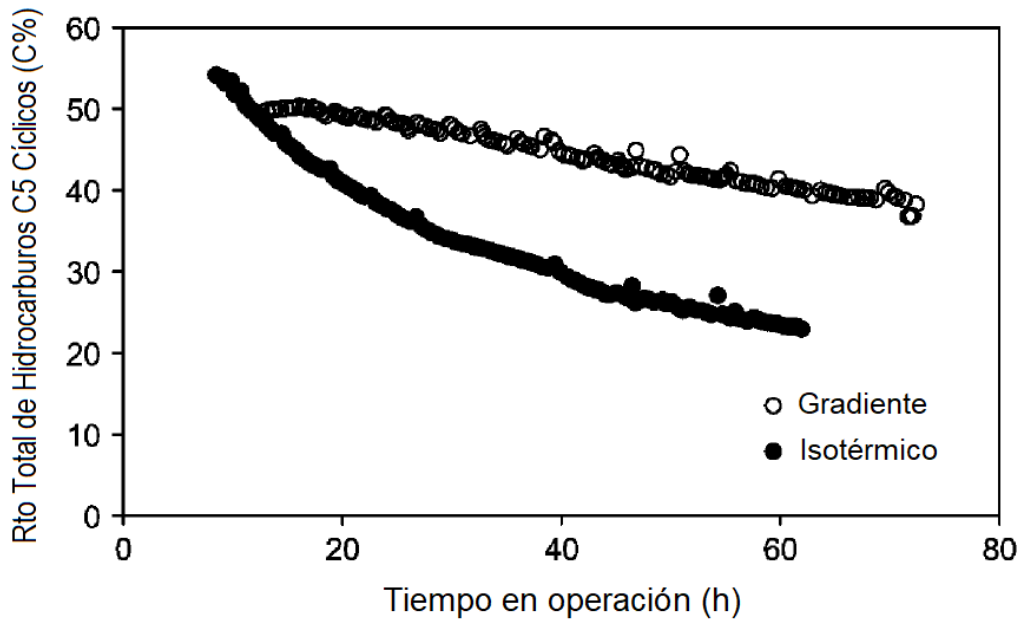


FIG. 4

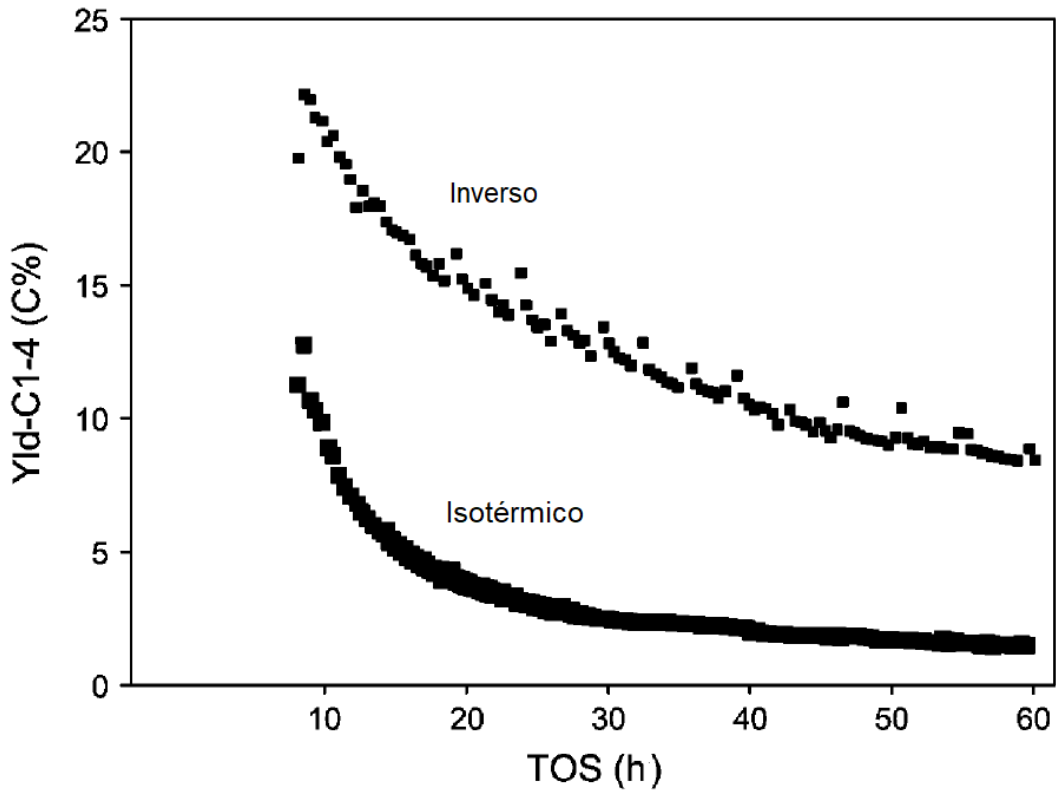


FIG. 5

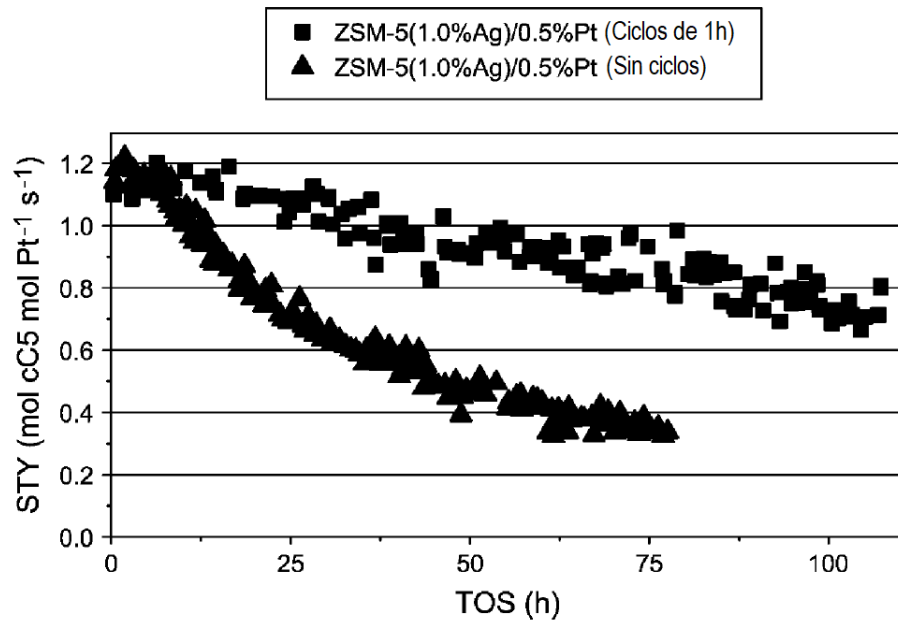


FIG. 6