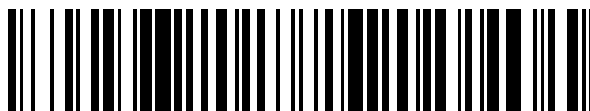


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 052**

51 Int. Cl.:

C10G 35/04 (2006.01)

C10G 69/12 (2006.01)

C10L 1/06 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

C10G 63/02 (2006.01)

C10G 29/20 (2006.01)

C10G 35/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2012 E 12382067 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 2631282**

54 Título: **Proceso para la producción de destilados medios**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2015

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**RIBAS SANGUESA, IÑIGO;
ROLDÁN MESA, RAFAEL y
GÓMEZ MARTÍN, JUAN PEDRO**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 541 052 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de destilados medios

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de destilados medios. El proceso produce hidrógeno, gasolina y un destilado medio a partir de una nafta pesada y una corriente olefínica.

Antecedentes de la invención

- 10 En la actualidad, existe un desequilibrio en el mercado europeo entre la demanda y la producción de diesel y gasolina. Como consecuencia del descenso en la demanda de gasolina en el mercado europeo, muchas unidades de reformado catalítico se encuentran fuera de servicio una gran parte del tiempo.

- 15 Las unidades de reformado catalítico son unidades catalíticas con varios reactores en serie, en donde una nafta de destilación directa o una nafta de conversión, como por ejemplo una nafta de FCC (Fluid Catalytic Cracking), sufre reacciones de deshidrogenación de naftenos, isomerización de parafinas y deshidrocidación de parafinas, todas ellas con la finalidad de mejorar las propiedades de dichas naftas como combustibles y más concretamente incrementar su índice de octano para gasolinas.

- 20 Existen varias patentes y procesos comerciales, de las compañías Axens y UOP por ejemplo, que describen en profundidad este proceso industrial, como por ejemplo la patente US 4431522.

- 25 Por otro lado, en la literatura se desvelan diferentes procesos para la obtención de destilados medios. Por ejemplo, la patente WO 00/39253 desvela la mejora del índice de cetano de naftas pesadas de FCC o gasoil ligero de FCC, mediante la alquilación directa con corrientes olefínicas, en presencia de catalizador sólido ácido. La patente US 4594143 desvela la alquilación de Jet-fuel (150 °C-260 °C) con una corriente olefínica para producir una fracción de diesel utilizando un catalizador sólido ácido. La patente US 290460 desvela la producción de compuestos alquilaromáticos de alto número de octano en el intervalo de destilación de la gasolina a partir de corrientes aromáticas y olefínicas. En la patente US 791639 se produce diesel a partir de la alquilación de una nafta de destilación directa con un alto contenido aromático y naftas de FCC con un catalizador ácido como el cloruro de aluminio.

- 35 La patente WO 00/39253 desvela un proceso para la obtención de diesel a través de la alquilación de una corriente de nafta pesada o de un destilado que contiene más del 40 % en peso de compuestos aromáticos con una segunda corriente que contiene olefinas en presencia de un catalizador sólido ácido. Dicha patente no menciona que la corriente rica en compuestos aromáticos pueda obtenerse por el reformado de nafta pesada ni tampoco el contenido de naftenos de dicha corriente.

- 40 La patente WO 2008/043066 desvela un proceso para la producción de destilados medios, como queroseno y diesel. El proceso incluye una etapa para convertir nafta parafínica en benceno y olefinas, y hacer reaccionar el benceno y las olefinas para la obtención de alquil-bencenos. El proceso descrito utiliza un catalizador de Sn/Pt para llevar a cabo la primera etapa. En dicha etapa la producción de compuestos aromáticos se reduce prácticamente a benceno ya que el resto de parafinas C7+ se convierten básicamente a olefinas.

- 45 Las patentes US 5380425 y US 5273644 desvelan procesos que comprenden reformado y alquilación. Ambos procesos introducen un efluente que contiene benceno a la etapa de alquilación. La patente US 4594144 desvela un proceso de reformado y alquilación, con extracción intermedia de compuestos aromáticos.

- 50 Por otro lado, es importante indicar que existe una creciente necesidad de hidrógeno, en gran medida por el endurecimiento de la legislación medioambiental en el campo de los combustibles. Producir combustibles con menos de 10 ppm de azufre conlleva un alto incremento en el consumo de hidrógeno, y este consumo puede verse incrementado más todavía si en los próximos años se reduce el contenido en azufre en otros combustibles como el combustible para aviación y los gasóleos de calefacción. Además, el contenido mínimo de biocomponentes en combustibles también podría obligar a procesar o co-procesar aceites o grasas en unidades de hidrodesulfuración (HDS) para obtener diesel de origen bio-renovable con el consiguiente incremento en consumo de hidrógeno.

- 60 Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto se buscan opciones económicas que permitan producir destilados medios a partir de naftas o corrientes olefínicas y que, en la medida de lo posible, permitan readaptar unidades industriales existentes minimizando así la inversión. Se buscan procesos que sean flexibles en sus alimentaciones, que puedan procesar combinaciones de diferentes corrientes dependiendo de la coyuntura del momento y que contribuyan a la producción de hidrógeno.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de hidrógeno, gasolina y un destilado medio que puede usarse para la mezcla de destilados medios dedicados a combustibles. Aunque el proceso puede implementarse desde cero, también puede implementarse mediante la modificación de una planta de reformado catalítico existente, usando uno de los múltiples reactores de reformado para la deshidrogenación de naftenos y los restantes reactores para llevar a cabo un proceso de alquilación.

Sorprendentemente, si las naftas sufren una reacción de deshidrogenación antes de la etapa de alquilación con una corriente olefínica se obtienen mejores rendimientos de destilado medio en el proceso global.

El proceso como aquí se desvela produce hidrógeno, gasolina y un destilado medio. El proceso puede producir también una fracción de GLP. Otra ventaja del proceso es que pueden usarse como materia prima corrientes olefínicas y naftas de destilación directa, cuyo destino actual es la producción de gasolina o la industria química. Adicionalmente se obtiene hidrógeno, que actualmente es un producto químico necesario y caro, y del que las refinerías pueden ser deficitarias.

Es más, la posibilidad de adaptar una planta de reformado catalítico para la producción de un destilado medio a partir de una corriente aromática y/o nafténica y una corriente olefínica conlleva una reducción de los costes. Además, el catalizador del proceso puede regenerarse *in situ* quemando con aire el coque formado durante el proceso.

Por lo tanto, en un primer aspecto, se proporciona un proceso para la producción de hidrógeno, gasolina y un destilado medio según la reivindicación 1.

La nafta pesada preferida para usar en la etapa (i) es una corriente de hidrocarburos con un contenido de al menos el 20 % p/p de naftenos y compuestos aromáticos y con un intervalo de destilación entre 75 °C y 200 °C, preferiblemente entre 90 °C y 140 °C. Ejemplos específicos de naftas adecuadas para el proceso según se desvela en este documento son la nafta de destilación directa, nafta de FCC de corte intermedio, concentrados aromáticos, nafta de coquización, nafta de viscorreducción, nafta de craqueo por vapor o mezclas de estos. Preferiblemente, la nafta es "nafta de destilación directa". También se prefiere la nafta pesada C6+. Una nafta pesada C6+ es una nafta pesada que consiste esencialmente en moléculas con 6 o más átomos de carbono.

La deshidrogenación de la nafta pesada de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura típica superior a 250 °C, preferiblemente entre 250 °C y 650 °C, más preferiblemente entre 350 °C y 650 °C y más preferiblemente entre 480 °C y 530 °C. La presión del sistema en esta etapa es típicamente entre 1 y 80 bar y preferiblemente entre 3 y 30 bar.

Típicamente, los compuestos aromáticos se producen en la deshidrogenación de la nafta pesada en presencia de al menos un catalizador de reformado de la etapa (i). Además, el contenido de naftenos típicamente se reduce después de la deshidrogenación de la nafta pesada en presencia de al menos un catalizador de reformado de la etapa (i). En la etapa (ii) se obtienen excelentes resultados cuando la cantidad de naftenos es lo más baja posible y la cantidad de compuestos aromáticos es lo más alta posible. Normalmente, al menos el 20 % en peso de la corriente de nafta usada en la etapa (ii) son aromáticos y menos del 1 % en peso de la corriente de nafta usada en la etapa (ii) son naftenos.

En el proceso que aquí se desvela, en la etapa (i) se usa un catalizador de reformado. Un experto en la materia entenderá que en la etapa (i) puede haber más de un catalizador de reformado. Ejemplos de catalizadores de reformado útiles usados en la etapa (i) que aquí se desvela incluyen Pt, Re, Ir, Ge, Sn o mezclas de estos sobre un soporte de alúmina. Preferiblemente, el catalizador de reformado podría seleccionarse de RG-582 y RG-682 de Axens o R62, R86 y R98 de UOP o mezclas de estos.

En una realización preferida de la invención, al menos el 90 % del hidrógeno producido en la etapa de deshidrogenación se separa entre las etapas (i) y (ii) o entre las etapas (ii) y (iii). Preferiblemente, esencialmente todo el hidrógeno producido en la etapa de deshidrogenación se separa entre las etapas (i) y (ii) o entre las etapas (ii) y (iii). Todavía más preferiblemente, se separa más del 99 % del hidrógeno producido.

Una vez completada la etapa (i) se lleva a cabo una etapa de alquilación (ii). En esta etapa, las olefinas se alquilan con los compuestos aromáticos producidos en la etapa (i) o se oligomerizan por reacciones entre ellas, lo que da lugar a una nueva corriente de hidrocarburos que es rica en compuestos con un intervalo de destilación de 150+ (productos que destilan a temperaturas superiores a 150 °C según la norma ASTM D86). La alquilación de compuestos aromáticos con corrientes olefínicas usando un catalizador sólido ácido, como zeolitas, resinas ácidas o ácido fosfórico sobre un soporte, para producir compuestos alquilaromáticos y oligómeros, se estudia en la literatura. Por ejemplo, la producción de compuestos específicos como etilbenceno, ciclohexilbenceno o cumeno se describe en las patentes WO 96202148, US 6730625 y US 4992606, respectivamente. La corriente de la etapa (i), rica en compuestos aromáticos (nafta deshidrogenada), se mezcla con una corriente rica en olefinas en presencia de un

catalizador sólido ácido. Los catalizadores sólidos ácidos útiles para el proceso, que aquí se desvela, son zeolitas, resinas ácidas, ácido fosfórico sobre un soporte, aluminosilicatos o mezclas de estos.

En una realización preferida, el catalizador sólido ácido es una zeolita. Las zeolitas preferidas son beta, mordenita, ferrierita, ZSM-5, faujasita (tipo Y o X) o mezclas de estas. Más preferiblemente, la zeolita es una zeolita beta. Y más preferiblemente, la zeolita es una zeolita beta con una razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25, que en adelante se denominará "Beta 25".

En una realización, el catalizador sólido ácido es un catalizador ITQ, sintetizado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) de Valencia (España). Los catalizadores ITQ preferidos son ITQ-39, ITQ-30, ITQ-2 o mezclas de estos.

En otra realización, el catalizador sólido ácido es un catalizador MCM. Los catalizadores MCM preferidos son MCM-5, MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 o mezclas de estos. Más preferiblemente, el catalizador MCM es el catalizador MCM-5.

En una realización, el catalizador sólido ácido es una resina ácida. Las resinas ácidas preferidas se seleccionan entre las resinas ácidas fabricadas por Purolite o las resinas AMBERLISTTM fabricadas por Rohm and Haas y las resinas Nafion sobre soporte fabricadas por Dupont y mezclas de estas.

Nafion se refiere a un fluoropolímero-copolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado. Las resinas Nafion preferidas para la presente invención son Nafion NR50, NR40, R1000 y R1100.

Preferiblemente, la resina ácida es Purolite CT-275, Amberlyst A-15, A-35, A-36, A-46 o mezclas de éstas. Más preferiblemente, la resina ácida es Purolite CT-275.

Dado que en las dos secciones de las reacciones la desactivación del catalizador se debe a la formación de coque o precursores de coque en su superficie, puede requerirse la regeneración periódica del catalizador. Los tres procesos típicos para regenerar el catalizador de alquilación son: arrastre con hidrógeno, lavado con gasolina/nafta y combustión con aire. En la sección de deshidrogenación, la regeneración del catalizador se realiza normalmente a intervalos de al menos seis meses después de parar la unidad, y se introduce aire para quemar el coque. En la sección de alquilación, dado que normalmente la desactivación del catalizador es más rápida, el proceso contempla disponer de dos (o incluso tres) reactores en paralelo o en serie con una instalación tal que mientras uno opera normalmente, el otro está regenerando el catalizador. La regeneración del catalizador de zeolita puede realizarse por lavado con una corriente de hidrocarburo según se desvela en la patente WO 01/83408 o por arrastre con hidrógeno según se desvela en la patente EP 0679437 o quemando el coque con aire.

La temperatura adecuada para llevar a cabo la etapa (ii) depende del catalizador sólido ácido usado, preferiblemente la temperatura es entre 80 °C y 350 °C, más preferiblemente entre 200 y 300 °C. La presión del sistema es normalmente entre 2 y 120 bar y preferiblemente entre 30 y 60 bar.

En otra realización preferida del proceso que aquí se desvela, la corriente olefínica se selecciona de etileno; propileno; buteno; preferiblemente buteno de FCC; penteno, preferiblemente penteno de FCC o de craqueo; GLP olefínico; nafta de FCC de corte intermedio; nafta de coquización; nafta ligera de FCC y mezclas de estos. Más preferiblemente, la corriente olefínica de la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en propileno, buteno, penteno, nafta ligera de FCC y mezclas de estos.

En otra realización preferida del proceso que aquí se desvela, la fracción obtenida en la etapa (iii) también comprende GLP. GLP son mezclas de hidrocarburos C3 y C4 que predominantemente son propano, propileno, n-butano, butileno, isobutano e isobuteno.

Típicamente, la producción de la fracción de destilado medio es de entre el 10 y el 70 % peso/peso de la mezcla inicial de compuestos obtenida en la etapa (ii). Típicamente, la fracción rica en gasolina es de entre el 30 y el 90 % peso/peso de la mezcla inicial de compuestos obtenida en la etapa (ii). Típicamente, la fracción rica en GLP es de menos del 45 % de la mezcla de compuestos obtenida en la etapa (ii).

La separación del destilado medio y otra fracción rica en gasolina puede llevarse a cabo por destilación.

Preferiblemente, la nafta pesada de la etapa (i) comprende menos de 0,5 ppm de azufre y menos de 0,5 ppm de nitrógeno.

Preferiblemente, la corriente olefínica que alimenta la etapa (ii) comprende menos de 1 ppm de nitrógeno. La eliminación del nitrógeno puede llevarse a cabo, por ejemplo, por tratamiento con resinas ácidas. Sorprendentemente, se ha observado que contenidos de nitrógeno de más de 1 ppm en la corriente olefínica de la etapa (ii) pueden inhibir la formación de destilados medios por reacciones de alquilación.

Opcionalmente, después de la sección de alquilación, puede ser necesario fraccionar el producto obtenido en gasolina (150-, que son productos que destilan a temperaturas inferiores a 150 °C según la norma ASTM D86) y destilado medio (150+), preferiblemente por destilación.

5 Definiciones

LHSV: Velocidad espacial horaria líquida (unidades: h^{-1}). Se calcula como el caudal volumétrico dividido por el volumen del catalizador en los reactores y es equivalente a la inversa del tiempo de residencia.

- 10 WHSV: Velocidad espacial horaria másica (unidades: h^{-1}). Se calcula como el caudal másico dividido por la masa de catalizador en los reactores.

- 15 ASTM D86: Este método de ensayo abarca la destilación atmosférica de productos del petróleo mediante el uso de una unidad de destilación por lotes a escala de laboratorio para determinar cuantitativamente las características del intervalo de ebullición de tales productos.

PIONA: Método de análisis de componentes químicos mediante cromatografía. Los compuestos se agrupan por familias (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos).

- 20 El "índice de octano", a veces denominado "octanaje", es una escala que mide la capacidad antidetonante del combustible (como la gasolina) cuando se comprime dentro del cilindro de un motor. Aunque comercialmente suele hablarse de un sólo índice de octano, las especificaciones técnicas de los distintos países incluyen dos valores, que miden el comportamiento de la gasolina para dos situaciones diferentes:

- 25
- R.O.N. *Research Octane Number* - Es el que suele figurar en las estaciones de servicio. Representa, de manera aproximada, el comportamiento en ciudad: Bajo régimen con numerosas aceleraciones.
 - M.O.N. *Motor Octane Number* - Octanaje probado en un motor estático. Intenta reproducir la situación en carretera, alto régimen y conducción regular.

- 30 El "número o índice de octano" guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y el comienzo de su combustión, denominado "Intervalo de encendido". Una combustión de alta calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del combustible. En definitiva, es un indicador de la eficiencia de la reacción que tiene lugar en los motores de combustión interna.

- 35 Este número se calcula a partir de la densidad y punto de ebullición de los hidrocarburos que componen la base del combustible. El método de cálculo siempre ha estado estrictamente normalizado, y durante bastante tiempo se usó una ecuación de dos variables para su determinación (ASTM D976); pero modernamente se aplica una correlación más precisa (ASTM D4737), que opera con cuatro variables.

- 40 FCC (Fluid Catalytic Cracking): Este es un proceso de conversión de hidrocarburos pesados presentes en los gasóleos de vacío, que permite producir gasolina, y en consecuencia aumentar el rendimiento de este combustible en las refinerías, disminuyendo la producción de productos residuales. El proceso FCC se basa en la descomposición o ruptura de moléculas de alto peso molecular; esta reacción se promueve por un catalizador sólido con base en zeolitas en forma pulverizada, que se incorpora a los hidrocarburos de carga en un reactor de tipo
- 45 tubular con flujo ascendente. A la salida del reactor, el catalizador se separa de los productos de reacción a través de ciclones, y el coque que se genera y adhiere al mismo por las altas temperaturas de reacción se quema en un equipo especial antes de recircularse al reactor; la energía liberada durante el quemado se usa para proporcionar parte del calentamiento a la corriente de carga.

- 50 "Coquización": Este proceso consiste en el calentamiento de una alimentación de petróleo residual a su temperatura de craqueo térmico en un horno con múltiples pases paralelos. Éste craquea las moléculas de hidrocarburo pesadas de cadena larga del petróleo residual para dar gasóleo de coquización y coque de petróleo.

- 55 "Coque": Productos de reacciones de condensación que desactivan el catalizador mediante el bloqueo de los centros activos del mismo.

"Nafta de destilación directa": Nafta de destilación directa, que no ha sufrido ningún proceso de conversión catalítica.

- 60 "Nafta de FCC de corte intermedio": Nafta producida en un proceso de FCC con un intervalo de destilación de entre 80 °C-150 °C.

"Reformado": Nafta producida en un proceso de reformado catalítico. Su intervalo de ebullición es entre 75 °C-170 °C y está básicamente compuesta de compuestos aromáticos e isoparafinas.

- 65 "Deshidrogenación": Proceso donde una molécula de hidrocarburo pierde una o más moléculas de hidrógeno.

Cuando se aplica a la producción de compuestos aromáticos, cada molécula de hidrocarburo pierde 3 moléculas de hidrógeno.

5 “Alquilación”: Proceso químico donde reaccionan un compuesto aromático y una olefina para formar un compuesto alquil aromático.

“GLP”: El gas licuado de petróleo es una mezcla inflamable de gases de hidrocarburos usada como combustible en aparatos de calefacción y vehículos. Consiste en moléculas de hidrocarburo de 3 y 4 átomos de carbono.

10 En la ingeniería del petróleo, la “nafta de intervalo completo” se define como la fracción de hidrocarburos en el petróleo que hierve entre 30 °C y 200 °C. Consiste en una mezcla compleja de moléculas de hidrocarburo que tienen generalmente entre 5 y 12 átomos de carbono. Típicamente, constituye el 15-30 % en peso del petróleo crudo. La “nafta ligera” es la fracción que hierve entre 30 °C y 90 °C y consiste en moléculas con 5-6 átomos de carbono. La “nafta pesada” hierve entre 90 °C y 200 °C y consiste en moléculas C₆+, preferiblemente con 6-12 carbonos.

15 El término “gasolina” se refiere a cualquier combustible líquido que puede usarse para operar un motor de combustión interna con ignición por chispa. Típicamente, la gasolina contiene una mezcla de hidrocarburos C₅ a C₁₀ que tienen un intervalo de ebullición de aproximadamente 70 °C a 160 °C (ASTM D86).

20 El término “parcialmente reciclada” se refiere a una corriente de al menos el 90 % (v) con respecto a la fracción rica en gasolina obtenida en la etapa (ii).

25 El término “destilado medio” se refiere a una fracción de hidrocarburos, en la que los hidrocarburos consisten esencialmente en hidrocarburos que tienen típicamente una longitud de cadena de carbono de 10 a 25 carbonos (denominados C₁₀-C₂₅). Típicamente, la fracción de destilado medio tiene un punto de ebullición en el intervalo de 150 °C a 430 °C (ASTM D86) y preferiblemente de 175 °C y 350 °C (ASTM D86). Los hidrocarburos del destilado medio son los que se usan típicamente como queroseno y/o combustibles diesel. Debe señalarse que, dado que la destilación no proporciona un corte absoluto para una longitud de cadena específica, las diversas fracciones de destilado pueden contener cantidades insignificantes de hidrocarburos que tienen longitudes de cadena de carbono ligeramente menores o ligeramente mayores. El punto de corte en la destilación varía ligeramente en función del uso previsto y las propiedades deseadas para el destilado medio. Por lo tanto, una fracción de destilado que comprenda un intervalo más amplio de hidrocarburos como C₉ a C₂₆ o un intervalo más estrecho de hidrocarburos como C₁₄ a C₁₈ también deberá entenderse como una fracción de destilado medio.

35 “Fracción ligera” se refiere a una fracción de hidrocarburos en la que la longitud de la cadena de hidrocarburo es 1 a 4 (denominada C₁-C₄). La fracción ligera incluye también otros componentes gaseosos como hidrógeno, dependiendo del proceso del que se deriva la fracción ligera.

40 El término “queroseno” se refiere a una fracción de hidrocarburo con un punto de ebullición de 150 °C a 220 °C. Es una parte del denominado destilado medio.

El término “diesel” se refiere a una fracción de hidrocarburo con un punto de ebullición de 220 °C a 380 °C. Es una parte del denominado destilado medio.

45 Como se usa en este documento, “catalizador de reformado” se refiere a un catalizador de deshidrogenación y requiere un metal que aporte actividad deshidrogenante, preferiblemente disperso sobre un material de soporte. Ejemplos de estos metales pueden ser platino y paladio, aunque pueden existir varios metales a la vez, como por ejemplo platino-renio, platino-germanio o platino-estaño. Si se requiere actividad de ciclación y/o de isomerización en el catalizador, como es el caso del catalizador del proceso de reformado catalítico, entonces se prefiere que el metal o metales estén dispersos sobre un soporte ácido, como por ejemplo alúmina, alúmina dorada o una zeolita. Los catalizadores de reformado pueden prepararse usando cualquier técnica adecuada. Ejemplos de aquellos catalizadores son bien conocidos en la técnica, como por ejemplo, en las patentes US 4124491 y CA 1080689.

55 Por el término “catalizador ácido” se indica una sustancia que tiene la capacidad de donar protones, según la definición de Brønsted, o una sustancia que puede formar un enlace covalente con un átomo, molécula o ión que tiene un par de electrones desapareados, según la definición de Lewis, o una sustancia que presenta sitios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis. Para el proceso que aquí se describe puede usarse cualquier catalizador ácido conocido.

60 Como se define en este documento, “un catalizador zeolítico o zeolita” se refiere a un aluminosilicato microporoso con un sistema de canales tridimensional. Generalmente es ácido y puede presentar multitud de estructuras diferentes, conocidas como topologías. Su pequeño tamaño de poro, de dimensiones moleculares, les brinda a las zeolitas la propiedad de ser tamices moleculares, es decir, útiles para la separación de moléculas de diferentes tamaños. Además, estas propiedades de acidez y morfología aportan actividad catalítica en multitud de reacciones, como craqueo, isomerización, desparafinado o descomposición de NO_x. Presentan selectividad de forma, que significa que la dimensión de sus canales permite que transcurran algunas reacciones químicas en su interior y evita

que se produzcan otras. Ejemplos de zeolitas son faujasita (X e Y), beta, mordenita, ferrierita, ZSM-5 y MCM-22. Ejemplo de aplicaciones de zeolitas se pueden encontrar en las patentes EP 0550120 y US 4740292.

Los "catalizadores ITQ" son catalizadores zeolíticos que han sido desarrollados por el Instituto de Tecnología Química de Valencia (España).

Los "catalizadores MCM" son conocidos en la técnica y pueden obtenerse, por ejemplo, de ExxonMobil Catalyst Technologies LLC (Baytown, TX). Los catalizadores del tipo MCM, incluidos los detalles de su síntesis, se describen, por ejemplo, en las patentes US 7198711, US 5639931, US 5296428, US 5146029 y la solicitud de EE.UU. 2006/0194998.

Por "resina ácida" se entiende una matriz hecha de un polímero orgánico. La estructura presenta poros donde se pueden intercambiar iones, lo que les confiere la capacidad de usarse en purificación y separación. Las resinas más típicas se basan en una matriz de poliestireno entrecruzado, lo que se obtiene añadiendo otro compuesto, como por ejemplo divinilbenceno, al estireno durante el proceso de polimerización. Al sustituir protones de su superficie por otros grupos orgánicos, es posible funcionalizar las resinas, de forma que pueden ser ácidas y básicas. Por ejemplo, las resinas ácidas tienen grupos sulfónicos ácidos en su interior. Ejemplos de resinas son CT-275, fabricada por Purolite, o A-15, A-35 y A-36 fabricadas por Rohm and Haas. Como ejemplo de aplicación, se usan industrialmente para la producción de éteres, como se describe en las patentes US 4423251 y US 4540831.

Descripción de las figuras

FIG. 1.- Representa un diagrama de bloques de un proceso que aquí se desvela, en el que se muestran todas las etapas y condiciones del proceso. **(A)** Corriente de nafta con uno o más componentes con contenido parafínico, olefínico, aromático o nafténico (p. ej.: nafta de destilación directa); **(B)** sección de deshidrogenación de naftenos; **(C)** presión: 1-80 bar; temperatura: 480-530 °C; LHSV: 3-10 h⁻¹; **(D)** producción de hidrógeno: 100-150 Nm³/m³ de carga; **(E)** columna de fraccionamiento; **(F)** nafta líquida rica en benceno; **(G)** fracción de nafta pesada sin benceno; **(H)** corriente olefínica (p. ej.: nafta ligera de FCC, GLP olefínico, nafta de coquización, pentenos); **(I)** sección de alquilación; **(J)** presión: 2-120 bar; temperatura: 100-350 °C; LHSV: 0,5-10 h⁻¹; **(K)** producto líquido de la sección de alquilación; **(L)** columna de fraccionamiento; **(M)** gasolina; **(N)** queroseno y/o diesel; y **(P)** corriente de gasolina reciclada.

FIG. 2.- Representa la caída de rendimiento con el tiempo (t (horas)) en la corriente para productos con un punto de ebullición por encima de 150 °C (destilado medio), como consecuencia de la desactivación del catalizador en la etapa de alquilación. En que: t(h) es el tiempo en la corriente (horas); Rdto. % es el rendimiento neto del destilado medio, en % en peso; ■ representa un catalizador nuevo.

FIG. 3.- Representa la regeneración del catalizador usado en la etapa (ii) por combustión del coque con aire. En que: t(h) es el tiempo en la corriente (horas); Rdto. % es el rendimiento neto del destilado medio, en % en peso (catalizador nuevo frente a catalizador regenerado); y □ representa un catalizador nuevo; ● representa un catalizador regenerado.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran el proceso para la obtención de los destilados medios que aquí se desvelan y sin limitar el alcance de la invención establecido en las reivindicaciones.

Realización típica del proceso

Las tablas siguientes (Tablas 1 y 2) detallan las composiciones típicas de las corrientes principales que se van obteniendo a lo largo del proceso típico descrito en la figura 1.

Así, la corriente **(A)** rica en naftenos y compuestos aromáticos, alimenta la sección **(B)** (sección de deshidrogenación) obteniéndose una corriente gaseosa **(D)** rica en hidrógeno. A continuación, la nafta producida en la sección de deshidrogenación puede ser fraccionada para disminuir su contenido en benceno. La corriente de nafta sin benceno **(G)** alimenta junto con una corriente rica en olefinas **(H)** la sección de alquilación **(I)**. El producto de la sección de alquilación **(K)** es fraccionado obteniéndose dos corrientes diferenciadas, una de gasolina **(M)**, que puede ser parcialmente reciclada **(P)** como alimentación a la sección de alquilación de naftenos **(I)** y una corriente de destilados media (queroseno + diesel) **(N)**.

Tabla 1

Corriente (véase Fig. 1)	S, ppm peso	N, ppm peso	Naftenos, % en peso	Aromáticos, % en peso	Olefinas, % en peso	Punto de ebullición inicial °C	Punto de ebullición final °C
Alimentación (A)	0,5	0,5	40	15	0	85	180
Salida de la sección de deshidrogenación (B)	0,5	0,5	1	52	0	50	180
Corriente rica en aromáticos (G)	0,5	0,5	1	84	0	80	180
Corriente rica en olefinas (H)	10	1	0	0	80	20	50
Salida de la alquilación (K)	<10	1	1	60	20	52	342

Tabla 2

Corriente (véase Fig. 1)	S, ppm peso	N, ppm peso	Punto de ebullición inicial °C	Punto de ebullición final °C	Rendimiento bruto, % en peso
Gasolina (M)	<10	1	52	149	65
Destilado medio (N)	<10	1	155	342	35

5 Propiedades de los productos obtenidos en la realización típica

A continuación se detallan las principales propiedades de los dos productos mayoritarios obtenidos en el proceso descrito (Tablas 3 and 4).

10

Tabla 3

GASOLINA	
Densidad (g/cc)	0,7855
PIONA (% p)	
N-Parafinas	9,07
I-Parafinas,	33,64
Naftenos	1,86
Aromáticos	55,02
Olefinas	0,41
Benceno, % p	0,97
Azufre (ppm)	<10
RON CALC.	94,6
MON CALC.	86
ASTM D86, % v	
1 %	52,6
5 %	90,2
10 %	101,8
30 %	113,6
50 %	119,7
70 %	127,7
90 %	138,3
95 %	141,0
99 %	149

Tabla 4

DESTILADO MEDIO	
Densidad (g/cc)	0,8835
Índice de cetano (ASTM D4737-96A)	29
Azufre (ppm)	<10
ANÁLISIS NORMA IP-391/2000	

DESTILADO MEDIO	
Aromáticos totales (% p):	90-100
ASTM D86 (% v)	
1 %	155,0
5 %	162,0
10 %	169,3
30 %	171,8
50 %	178,3
70 %	245,9
90 %	299,9
95 %	319,2
99 %	342,5

Rendimientos del proceso para diferentes alimentaciones olefinicas al proceso

A continuación se muestran los rendimientos obtenidos en destilados medios (hidrocarburos con un intervalo de ebullición 150 °C-360 °C) en función de las corrientes olefinicas de partida que se alimentan a la sección de alquilación del proceso (Tabla 5).

La metodología seguida para la obtención de los resultados mostrados en la Tabla 5 fue:

- 10 Alimentar una corriente de alimentación de nafta pesada típica al proceso (F1), que se correspondería con la corriente (A) del diagrama de proceso. Esta corriente fue alimentada a un reactor cargado con un catalizador RG-582 de Axens, a una presión de 20 kg/cm² y una temperatura de 500 °C. El producto se fraccionó eliminando la fracción ligera rica en benceno y el hidrógeno, y la fracción pesada, rica en aromáticos más pesados que el benceno, que se correspondería con la corriente (G), se alimentó junto con una corriente
- 15 olefinica (F2) con composiciones variables para cada uno de los ejemplos, que se correspondería con la corriente (H) del diagrama de proceso, a una planta piloto con un reactor de flujo pistón ascendente, cargado con Beta 25 como catalizador. Las condiciones de operación de este reactor se resumen en: Temperatura: 250 °C, WHSV: 1 h⁻¹ y presión: 30 kg/cm².
- 20 El producto obtenido en cada uno de los experimentos se fraccionó, separando y calculando el rendimiento de destilados medios obtenido.

Tabla 5

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo 4	
Rendimiento bruto del destilado medio en peso	55 %		62 %		33 %		28 %	
	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2
Aromáticos ¹	15	0	15	0	15	0	15	3,5
Olefinas totales ¹	0	100	0	100	0	77	0	53
Olefinas C3 ¹	0	100	0	0	0	0	0	0
Olefinas C4 ¹	0	0	0	100	0	14	0	3
Olefinas C5 ¹	0	0	0	0	0	60	0	24
Olefinas C6 ¹	0	0	0	0	0	3	0	19
Olefinas C7 ¹	-	-	-	-	-	-	0	7
Naftenos ¹	40	0	40	0	40	1,7	40	6
Parafinas	resto hasta 100	0	resto hasta 100	0	resto hasta 100	resto hasta 100	resto hasta 100	resto hasta 100
N, ppm	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	1
S, ppm	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	13
¹ : % en peso								

- 25 F1 se corresponde con la corriente de nafta pesada y F2 se corresponde a la corriente olefinica.

Efecto del contenido de aromáticos y naftenos en la sección de alquilación.

Las dos tablas mostradas a continuación (Tablas 6 y 7) intentan ilustrar el efecto del % de aromáticos y el % en naftenos de la alimentación que se suministra a la sección de alquilación en el rendimiento de destilados medios del producto.

La metodología seguida para la obtención de los resultados mostrados en las tablas siguientes fue alimentar a una planta piloto con un reactor de flujo pistón ascendente, cargado con Beta 25 como catalizador, una mezcla de corrientes de refinería en porcentajes variables de manera que la alimentación resultante tuviera diferentes concentraciones de aromáticos y naftenos. El producto obtenido en cada uno de los experimentos se fraccionó, separando y calculando el rendimiento de destilados medios obtenido. Las condiciones de operación se resumen en: Temperatura: 250 °C, WHSV: 1 h⁻¹ y presión: 30 bar.

Como se puede ver en la tabla, a medida que aumenta el contenido en naftenos se obtienen menores rendimientos, lo que parece indicar un efecto inhibitor de los naftenos en el catalizador.

Todo lo contrario sucede con el contenido en aromáticos: al aumentar el contenido en aromáticos se obtienen mayores rendimientos de destilados medios.

Tabla 6.- Efecto del contenido de naftenos en la entrada a la sección de alquilación

Tipo alimentación a la sección de alquilación	Contenido en naftenos en la entrada a sección de alquilación tras la etapa de deshidrogenación (% en peso)	Rendimiento de destilados medios (% en peso)
85 % de nafta reformada + 15 % de nafta de corte intermedio	3 %	12 %
50 % de nafta reformada + 10 % de nafta de corte intermedio + 40 % de nafta de destilación directa	15 %	4 %
78 % de nafta de destilación directa + 22 % de nafta de corte intermedio	30 %	2 %

Tabla 7.- Efecto del contenido en aromáticos en la entrada a la sección de alquilación

Tipo de alimentación a la sección de alquilación	Contenido en aromáticos en la entrada a la sección de alquilación tras la etapa de deshidrogenación de naftenos (% en peso)	Rendimiento de destilados medios (% en peso)
85 % de nafta De destilación directa + 15 % de nafta de corte intermedio	15 %	2 %
85 % de nafta reformada + 15 % de nafta de corte intermedio	51 %	12 %

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de hidrógeno, gasolina y destilado medio que comprende al menos las siguientes etapas:

- 5 (i) deshidrogenación de una nafta pesada en presencia de al menos un catalizador de reformado para obtener una corriente de nafta deshidrogenada;
- (ii) alquilación de la corriente de nafta deshidrogenada rica en compuestos aromáticos más pesados que el benceno obtenida en la etapa (i) con una corriente olefínica en presencia de un catalizador sólido ácido; y
- 10 (iii) separación de la mezcla de compuestos obtenida en la etapa (ii) en al menos una fracción de destilado medio y una fracción rica en gasolina;
- (iv) la fracción rica en gasolina obtenida en la etapa (iii) se recida parcialmente a la corriente olefínica, a la entrada de la etapa de alquilación (ii);
- 15 y donde una separación total o parcial del hidrógeno producido en la etapa (i) se lleva a cabo entre las etapas (i) y (ii) o entre las etapas (ii) y (iii), con el fin de obtener una corriente de hidrógeno, y que comprende la separación de nafta ligera rica en benceno y nafta pesada rica en compuestos aromáticos más pesados que el benceno entre las etapas (i) y (ii).
- 20 2. El proceso según la reivindicación anterior, donde la nafta pesada usada en la etapa (i) es una corriente de hidrocarburos con un contenido de al menos el 20 % p/p de la suma de naftenos y aromáticos y con un intervalo de destilación entre 75 °C y 200 °C, preferiblemente entre 90 °C y 140 °C.
- 25 3. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la nafta pesada usada en la etapa (i) se selecciona del grupo que consiste en nafta de destilación directa, nafta de FCC de corte intermedio, concentrados aromáticos, nafta de coquización o mezclas de estos, preferiblemente la nafta es nafta de destilación directa.
- 30 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la deshidrogenación de la nafta pesada de la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura entre 250 °C y 650 °C, preferiblemente entre 350 °C y 650 °C, más preferiblemente entre 480 y 530 °C.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la deshidrogenación de la nafta pesada de la etapa (i) se lleva a cabo a una presión entre 1 y 80 bar, preferiblemente entre 3 y 30 bar.
- 35 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos el 90 % del hidrógeno producido en la etapa de deshidrogenación se separa entre las etapas (i) y (ii) o entre las etapas (ii) y (iii).
- 40 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la alquilación de la corriente de nafta deshidrogenada obtenida en la etapa (ii) con una corriente olefínica se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido ácido seleccionado del grupo que consiste en zeolitas, resinas ácidas, ácido fosfórico sobre un soporte, aluminosilicatos, Nafion o mezclas de estos, preferiblemente el catalizador sólido ácido es catalizador ITQ, catalizador MCM, el catalizador Beta 25, resina A-35 o Purolite CT-275.
- 45 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la alquilación de la corriente de nafta obtenida en la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 80 °C y 350 °C, preferiblemente entre 200 °C y 300 °C.
- 50 9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la alquilación de la corriente de nafta obtenida en la etapa (ii) se lleva a cabo a una presión entre 2 y 120 bar, preferiblemente entre 30 y 60 bar.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la corriente olefínica de la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, buteno, penteno, GLP olefínico, nafta de FCC de corte intermedio, nafta de coquización, nafta ligera de FCC o mezclas de estos.
- 55 11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la fracción de destilado medio obtenida está entre el 10 y el 70 % peso/peso de la mezcla inicial de compuestos obtenida en la etapa (ii).
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la fracción rica en gasolina está entre el 30 y el 90 % peso/peso de la mezcla inicial de compuestos obtenida en la etapa (ii).
- 60 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la corriente olefínica que alimenta la etapa (ii) comprende menos de 1 ppm de nitrógeno.
- 65 14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido de naftenos se reduce después de la deshidrogenación de una nafta pesada en presencia de al menos un catalizador de reformado de la etapa (i), preferiblemente el contenido de naftenos es inferior al 1 % en peso.

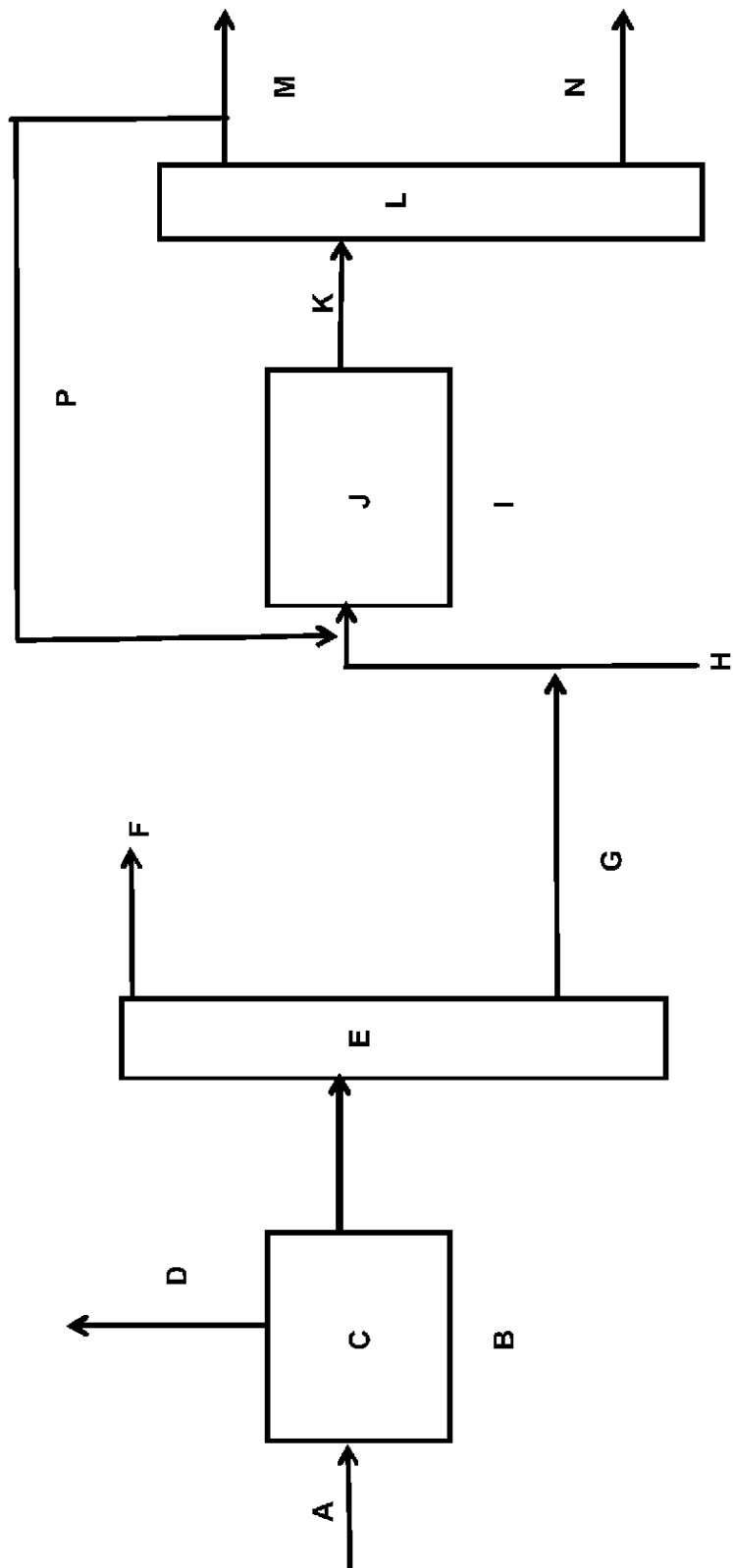


FIG. 1

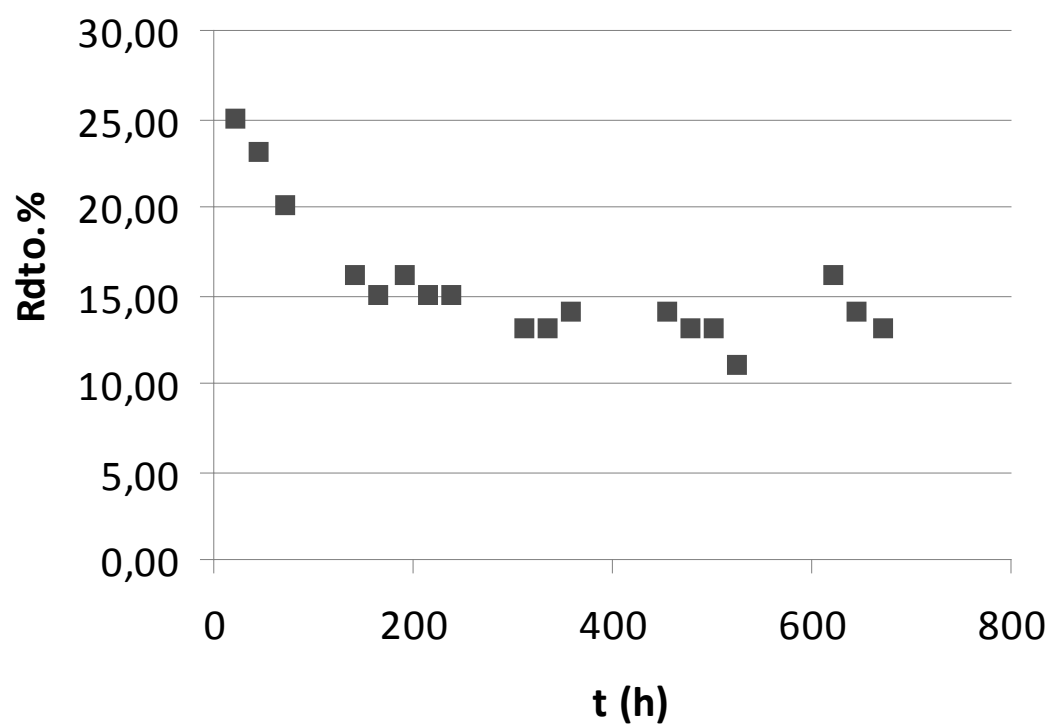


FIG. 2

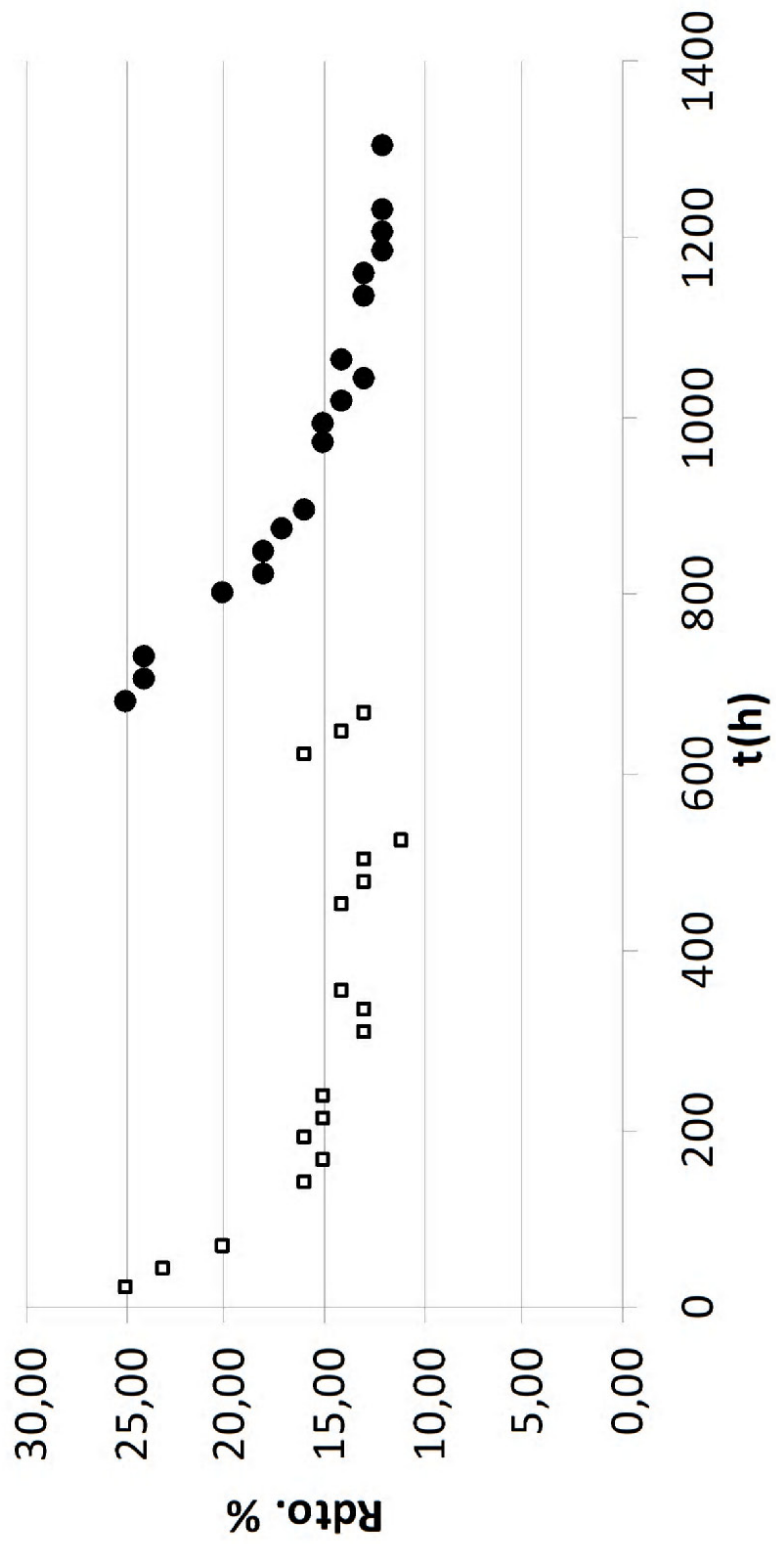


FIG. 3