

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 404**

51 Int. Cl.:

C07C 4/06 (2006.01)

C07C 9/00 (2006.01)

C07C 15/00 (2006.01)

B01J 29/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2011 PCT/KR2011/007852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12053848**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2011 E 11834648 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2630106**

54 Título: **Método para producir compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de aceites hidrocarbonáceos derivados del petróleo, carbón o madera**

30 Prioridad:

22.10.2010 KR 20100103629

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

13.02.2018

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99, Seorin-dong, Jongro-gu
Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, HONG CHAN;
KIM, YONG SEUNG;
OH, SANG HUN;
LEE, HYUCK JAE;
KOH, JAE SUK;
KIM, GYUNG ROK;
NOH, MYOUNG HAN;
LEE, SANG IL;
LEE, SEUNG WOO;
KIM, DO WOAN;
KOH, JAE HYUN;
LEE, JONG HYUNG;
CHOI, SUN;
OH, SEUNG HOON y
OH, KYUNG JONG**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 654 404 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

Método para producir compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de aceites hidrocarbonáceos derivados del petróleo, carbón o madera

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir compuesto aromáticos y parafinas a partir de aceites hidrocarbonáceos derivados del petróleo, carbón o madera.

10

Antecedentes de la técnica

La demanda de compuestos aromáticos, por ejemplo, benceno/tolueno/xileno, está aumentando a un promedio anual de 4 - 6% en todo el mundo, lo que es una tendencia de aumento enorme que es dos veces el GDP y tres veces la demanda de productos de petróleo en general. Este aumento está basado en la demanda enormemente creciente de compuestos aromáticos en China.

15

Los compuestos aromáticos convencionales (benceno/tolueno/xileno) han sido producidos a partir de la pirólisis de gasolina obtenida conjuntamente con productos fundamentales del petróleo que incluyen etileno, propileno, etc. en instalaciones de pirólisis de nafta usando una alimentación de nafta o a partir del reformado en un reformador de nafta catalítico.

20

El documento EP 2351820 A2 se refiere a un método para producir compuestos aromáticos como benceno, tolueno y xileno y productos olefínicos a partir de petróleos, en particular a un método para producir compuestos aromáticos de concentración elevada y olefinas ligeras de valor elevado a partir de aceite de ciclo ligero producido mediante un procedimiento de craqueo catalítico fluidizado.

25

Sin embargo, debido al enorme aumento en la demanda de compuestos aromáticos como se indicó anteriormente, la escasez del suministro de nafta se está intensificando en el mercado mundial que incluye China desde 2007, y las técnicas convencionales que usan nafta no pueden satisfacer la demanda creciente de compuestos aromáticos porque el nafta solamente puede ser obtenido mediante destilación atmosférica de crudo de petróleo. Por tanto, hay una necesidad de una alimentación alternativa para compuestos aromáticos, que pueda ser utilizada como sustitución del nafta y, además, está aumentando el interés por una necesidad de aumentar el rendimiento de compuestos aromáticos y parafinas ligeras.

30

35

Descripción de la invención

Problema técnico

40

En estas circunstancias, los presentes inventores han establecido que los componentes aromáticos como el benceno, tolueno o xileno, cuya demanda es creciente, pueden ser preparados a partir de aceites derivados del petróleo, carbón o madera y, por lo tanto, la presente invención ha sido concebida en respuesta a la necesidad del mercado en cuanto a las técnicas anteriores.

45

Consecuentemente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método nuevo para producir compuestos aromáticos a concentración elevada usando aceites derivados del petróleo, carbón o madera que contienen una gran cantidad de componentes que tienen una aromaticidad elevada, en lugar de usar una alimentación de nafta convencional para compuestos aromáticos.

50

Solución al problema

Con el fin de realizar el objetivo anterior, la presente invención proporciona un método para producir compuestos aromáticos y parafinas ligeras a partir de aceites derivados del petróleo, carbón o madera que comprende (a) introducir los aceites derivados del petróleo, carbón o madera en una zona de hidrogenación y reacción, de forma que los componentes aromáticos policíclicos son parcialmente saturados y craqueados; (b) separar los componentes obtenidos en la etapa (a) en forma de componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono, componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono y componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono; y (c) recircular los componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono separados en la etapa (b) hacia la etapa (a), alimentar los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos a un procedimiento de separación de compuestos aromáticos y un procedimiento de transalquilación de forma que se recupera al menos una parte de los compuestos aromáticos y aumentar los componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono a un procedimiento de separación de componentes ligeros, obteniendo así compuestos aromáticos y parafinas.

55

60

65

Efectos ventajosos de la invención

Un método para producir compuestos aromáticos y parafinas según la presente invención hace posible la producción de compuestos aromáticos de concentración elevada como benceno, tolueno y xileno usando aceites que incluyen aceite de ciclo ligero obtenido mediante craqueo catalítico de petróleo, gasolina de pirólisis obtenida mediante craqueo térmico de nafta, compuestos aromáticos pesados a partir de un reformador, alquitrán mineral o aceite

- 5 ligero que resulta de la carbonatación del carbón o compuestos aromáticos que resultan de la pirólisis de madera, carbonatación, destilación destructiva, etc. en lugar de usar una alimentación convencional de nafta para compuestos aromáticos y, por tanto, el método según la presente invención puede superar las limitaciones planteadas en la preparación de compuestos aromáticos.
- 10 En particular, entre una diversidad de compuestos aromáticos/parafinas, compuestos aromáticos valiosos, por ejemplo, benceno, tolueno y xileno y parafinas ligeras como propano, butano o similares pueden ser producidos selectivamente y los subproductos que son relativamente poco valiosos pueden ser recuperados y vueltos a tratar de forma que se aumente su valor, aumentando así grandemente el valor de los productos finales.

15 **Breve descripción de los dibujos**

La fig. 1 es un diagrama de flujo de bloques esquemático que muestra un procedimiento de preparación según una realización de la presente invención; y

- 20 la fig. 2 es un diagrama de flujo de bloques esquemático que muestra un procedimiento de preparación según otra realización de la presente invención, que incluye separación de componentes aromáticos, transalquilación, tratamiento de xileno y seguidamente la recirculación de los aceites no convertidos.

25 **Modo de realización de la invención**

En lo que sigue, se proporcionará una descripción detallada de la presente invención.

La presente invención se refiere a un método para preparar componentes aromáticos que incluyen benceno, tolueno o xileno a partir de aceites derivados del petróleo, carbón o madera. Según la presente invención, los aceites

30 derivados del petróleo pueden incluir principalmente aceites que contienen compuestos aromáticos como aceite de ciclo ligero (LCO), gasolina de pirólisis, compuestos aromáticos pesados, etc., y aceites derivados de carbón o madera que incluyen, pero sin limitación, aceites que contienen compuestos aromáticos como alquitrán mineral o aceite ligero, alquitrán de madera, etc. y pueden ser usados todos los aceites que contienen componentes aromáticos derivados del petróleo, carbón o madera. Por ejemplo, es posible cualesquiera materiales seleccionados

35 entre el grupo que consiste en aceites derivados del petróleo como gasolina de pirólisis en bruto (RPG), gasolina de pirólisis en bruto de componentes pesados (RPG pesada), gasolina de pirólisis tratada (TPG), reformado, compuestos aromáticos pesados, queroseno, chorro de aceite, gasóleo atmosférico, gasolina de FCC (craqueo catalítico fluido), nafta craqueada ligera, nafta craqueada pesada, aceite sedimentado de FCC, gasóleo de vacío, gasóleo de coker, diésel de coker, nafta de coker, aceite de crudo de petróleo pesado y reducido, productos de cola

40 de destilación atmosférica del petróleo, productos de cola de destilación a vacío del petróleo, asfalto, bitumen, arenas alquitranadas, petróleo de esquisto, productos líquidos/sólidos obtenidos por licuación de carbón o carbonatación de carbón como alquitrán mineral, aceite de alquitrán, aceite ligero, aceite fenólico o aceite carbólico, aceite de naftaleno, aceite de lavaje, aceite de antraceno, aceite de antraceno ligero, aceite de antraceno pesado y brea, productos derivados de la carbonatación de madera como alquitrán de madera, alquitrán de madera dura,

45 alquitrán resinoso y sus combinaciones.

El diagrama de flujo de bloques esquemático para el método según la presente invención se muestra en la fig. 1. Con referencia a la fig. 1, los aceites son introducidos en una zona de hidrogenación y reacción. A medida que

50 aumenta la cantidad de componentes aromáticos de los aceites, se pueden producir favorablemente compuestos aromáticos valiosos.

Según la presente invención, los componentes aromáticos policíclicos pueden ser parcialmente saturados y craqueados en la zona de hidrogenación y reacción. La zona de hidrogenación y reacción incluye una unidad de hidrot ratamiento y una unidad de hidrocraqueo. Como tales, el hidrot ratamiento y el hidrocraqueo se pueden realizar

55 en cualquier secuencia posible. Específicamente, la alimentación puede ser introducida en la unidad de hidrot ratamiento y seguidamente en la unidad de hidrocraqueo, o en la unidad de hidrocraqueo y seguidamente en la unidad de hidrot ratamiento.

La unidad de hidrot ratamiento de la zona de hidrogenación y reacción está configurada de forma que se suministre hidrógeno desde el exterior, y los aceites son hidrot ratados en presencia de un catalizador de hidrot ratamiento. La

60 reacción de hidrot ratamiento consigue una saturación parcial de los componentes aromáticos que incluyen dos o más anillos aromáticos. Este hidrot ratamiento no debe saturar un componente aromático que tenga un anillo aromático. Esto es porque el componente aromático que tiene un anillo aromático es un componente aromático valioso o puede ser convertido en un componente aromático valioso mediante transalquilación, como se describirá con posterioridad.

65

ES 2 654 404 T3

En la unidad de hidrot ratamiento, los componentes aromáticos que incluyen dos o más anillos aromáticos son saturados de manera que los anillos aromáticos distintos de los de un único anillo aromático son saturados. Esto es porque no es fácil realizar el craqueo de los anillos aromáticos innecesarios en la posterior unidad de hidrocraqueo.

5 Para obtener los resultados anteriores, la unidad de hidrot ratamiento puede funcionar bajo condiciones que incluyen una presión de la reacción de 20 ~ 100 kg/cm², una temperatura de reacción de 150 ~ 450 °C y una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 0,1 ~ 4,5 h⁻¹.

10 También, un catalizador usado en la unidad de hidrot ratamiento puede comprender un soporte compuesto por uno o ambos de alúmina y sílice, y uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en metales de los grupos 6, 9 y 10. Son particularmente útiles uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en cobalto, molibdeno, níquel y wolframio.

15 Tras el hidrot ratamiento, se realiza no solamente una saturación parcial de los anillos aromáticos sino también una desulfuración, desnitrógenación y desoxigenación para separar impurezas como sulfuros, compuestos de nitrógeno u oxígeno de los aceites. Para este procedimiento de preparación de compuestos aromáticos, la separación de impurezas es muy importante y todas las impurezas como azufre, nitrógeno y oxígeno deben ser separadas antes de la alimentación al producto de transalquilación. Generalmente, los niveles de oxígeno de los aceites de alquitrán y madera son muy elevados. Por tanto, las impurezas de los aceites deben fácilmente separadas sin necesidad de
20 separar también las impurezas.

Tras el hidrot ratamiento, la alimentación parcialmente saturada es alimentada a la unidad de hidrocraqueo. UN catalizador de hidrocraqueo usado en la unidad de hidrocraqueo puede estar compuesto por uno o más tipos de zeolitas que tienen un tamaño de poros de 4 Å (Angstroms) o más, que puede estar opcionalmente modificada con un aglutinante o uno o más metales seleccionados entre el grupo de metales de los grupos 6, 9 y 10. La zeolita
25 puede incluir, pero sin limitación, MOR, MEL, FAU, BEA, etc. y el aglutinante puede incluir sílice, alúmina, arcilla, etc., que pueden ser usadas solas o en combinaciones de las mismas.

30 El hidrocraqueo desempeña una función en la rotura del anillo nafténico o una ramificación larga con dos o más átomos de carbono unidos a un compuesto aromático de 1 anillo en presencia de hidrógeno añadido. Como tal, el hidrocraqueo no produce olefinas, al contrario que el craqueo catalítico. Según el mecanismo de reacción, el anillo nafténico craqueado es un hidrocarburo insaturado (por ejemplo, una olefina) que es inestable y, por tanto, se une fácilmente a los otros hidrocarburos a su alrededor. Esta reacción dificulta la producción de un componente aromático deseado o puede provocar una polimerización para producir coque, con lo que desactiva de forma no deseable el catalizador. Por tanto, se añade hidrógeno al hidrocarburo insaturado, que es convertido así en un hidrocarburo saturado que es estable. Por esta razón, el hidrocraqueo requiere un suministro de hidrógeno, al
35 contrario que el craqueo catalítico. La finalidad del hidrot ratamiento es, para los componentes aromáticos que tienen dos o más anillos aromáticos, saturar parcialmente los anillos aromáticos distintos del anillo aromático único, de forma que el anillo nafténico se puede romper formando así componentes o materiales aromáticos valiosos que
40 pueden ser usados para preparar componentes aromáticos en procedimientos posteriores.

Para obtener los resultados anteriores, la unidad de hidrocraqueo debe funcionar bajo condiciones que incluyen una presión de la reacción de 2,76 ~ 31,0 MPa manométricos, una temperatura de reacción de 200 ~ 500 °C y una LHSV de 0,1 ~ 10.
45

Los productos obtenidos a partir de la zona de hidrogenación y reacción se separan en i) componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono, ii) componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono y iii) componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono, por medio de una columna de separación principal. Los componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono así separados son recirculados hacia la zona de hidrogenación y reacción y los componentes hidrocarbonáceos que
50 tienen 6 ~ 10 átomos de carbono son alimentados a un procedimiento de separación de compuestos aromáticos y un procedimiento de transalquilación y los componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono son alimentados a un procedimiento de separación de productos ligeros.

55 Los aceites pesados que tienen 11 o más átomos de carbono pueden ser convertidos en componentes aromáticos valiosos o componentes de parafinas valiosos y, por tanto, son recirculados hacia la zona de hidrogenación y reacción. Entre los aceites pesados obtenidos por medio de la columna de separación principal, la cantidad de aceites que pasa a través de la unidad de hidrot ratamiento y la unidad de hidrocraqueo puede variar dependiendo de la alimentación pero es de aproximadamente 40% de los aceites totales suministrados y, después de la recirculación, la cantidad de aceites que debe ser adicionalmente recirculada es de menos de justo un 15% del total.
60

Los componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono que son separados por medio de la columna de separación principal son adicionalmente separados en forma de componentes de efluentes gaseosos y parafinas mediante separación de componentes ligeros. Los componentes de parafinas incluyen 2 o más átomos de
65 carbono como etano, propano, butano, etc.

Los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono fueron separados por medio de la columna de separación principal y alimentados al procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el procedimiento de transalquilación. Como tales, entre los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono, los hidrocarburos saturados que incluyen ciclohexano son alimentados a un reformador adicional. Una parte de los aceites reformados para que sean insaturados usando el reformador son alimentados al procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el procedimiento de transalquilación, y los aceites no convertidos pueden ser alimentados a la columna de separación principal o al procedimiento de separación de componentes ligeros. El reformador funciona para convertir los hidrocarburos saturados en componentes aromáticos a aproximadamente 400 ~ 600 °C usando un catalizador de Pt/Al₂O₃, Pt-Re/Al₂O₃ o Pt-Sn/Al₂O₃ en una atmósfera de hidrógeno. Los productos obtenidos por medio del reformador pueden incluir benceno, tolueno y xileno y estos hidrocarburos insaturados son alimentados al procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el procedimiento de transalquilación.

Los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono separados por medio de la columna de separación principal (y el reformador) son transferidos a un procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el procedimiento de transalquilación. Como tales, la separación de compuestos aromáticos y transalquilación se puede realizar en cualquier secuencia posible. Específicamente, (i) los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono pueden ser separados en forma de benceno, tolueno, xileno y componentes hidrocarbonáceos que tienen 9 o más átomos de carbono en el procedimiento de separación de compuestos aromáticos, después de lo cual una parte de los aceites separados es transferida al procedimiento de transalquilación, obteniéndose así una mezcla que comprende benceno, tolueno, xileno y componentes hidrocarbonáceos que tienen 9 o más átomos de carbono, después de lo cual esta mezcla es adicionalmente mezclada con el resto de los aceites que no fueron transferidos al procedimiento de transalquilación, seguido de alimentación de la mezcla resultante a un procedimiento de separación de compuestos aromáticos, recuperándose así los compuestos aromáticos deseados, o (ii) los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono pueden ser directamente transferidos al procedimiento de transalquilación, obteniéndose así una mezcla que comprende benceno, tolueno, xileno y componentes hidrocarbonáceos que tienen 9 o más átomos de carbono, después de lo cual esta mezcla puede ser alimentada al procedimiento de separación de compuestos aromáticos, recuperándose así los compuestos aromáticos deseados.

Después de la transalquilación, la desalquilación de compuestos alquil-aromáticos que tienen 9 o más átomos de carbono y la transalquilación entre benceno y compuestos aromáticos que tienen 9 o más átomos de carbono se produce simultáneamente junto con la dismutación de tolueno en presencia de un catalizador y la transalquilación entre tolueno y compuestos aromáticos que tienen 9 o más átomos de carbono.

Esta desalquilación es una reacción importante que produce tolueno necesario para la dismutación y transalquilación. También, la transalquilación entre benceno y compuesto aromáticos que tienen 9 o más átomos de carbono es considerada importante porque produce tolueno y xileno.

Por otra parte, las olefinas que incluyen etileno, propileno, etc. producidas por la desalquilación, tienen que ser rápidamente hidrogenadas. A menos que estas olefinas sean rápidamente oxigenadas, son nuevamente alquiladas a compuestos aromáticos, rebajando finalmente la tasa de conversión de compuestos aromáticos que tienen 9 o más átomos de carbono. Además, las propias olefinas pueden provocar una polimerización o similar, facilitando de forma no deseable la producción de coque que desactiva el catalizador.

El catalizador usado para la transalquilación no está limitado, pero puede incluir un catalizador descrito en la patente de EE.UU. nº 6.867.340 del presente solicitante.

Específicamente, la transalquilación se realiza usando un catalizador que comprende un soporte compuesto por 10 ~ 95% p de beta-zeolita o modernita que tiene una relación en moles de sílice/alúmina ajustada a 20 ~ 200 basada en alúmina y 5 ~ 90% de p de uno o más aglutinantes inorgánicos seleccionados entre el grupo que consiste en gamma-alúmina, sílice, sílice-alúmina, bentonita, caolín, clinoptilolita y montmorillonita y un metal de hidrogenación compuesto, sobre la base de 100 partes en peso del soporte, por 0,001 ~ 0,5 partes en peso de uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en platino, estaño, indio y plomo. Las otras propiedades del catalizador se pueden encontrar en la bibliografía que antecede.

Después de la transalquilación, los componentes aromáticos que tienen 11 o más átomos de carbono, que no son usados como materiales para preparar componentes aromáticos valiosos, son recuperados y seguidamente son alimentados a la zona de hidrogenación y reacción. También, el benceno, tolueno, xileno e hidrocarburos que tienen 9 o más átomos de carbono producidos por la transalquilación son alimentados a un procedimiento de xilenos que describirá posteriormente a través del procedimiento de separación de compuestos aromáticos. En el procedimiento de xilenos se puede realizar la separación de para-xileno de la mezcla de xilenos (compuesta por orto-xileno, meta-xileno y para-xileno) y la isomerización de la mezcla de xilenos distinta de para-xileno en forma de para-xileno.

También, la separación de para-xileno (p-X) para la separación solamente de para-xileno a partir de la mezcla de xilenos se puede realizar usando una técnica conocida en el estado de la técnica como adsorción, cristalización, etc.

Como el para-xileno es mucho más valioso que el orto-xileno o el meta-xileno, es favorable la separación y recuperación de solamente para-xileno.

5 Los componentes de xilenos que incluyen orto-xileno y meta-xileno, con la excepción de para-xileno, pueden ser transferidos al procedimiento de isomerización de xilenos. Entre la mezcla de xilenos producida por la separación de compuestos aromáticos, el para-xileno, meta-xileno y orto-xileno están en un estado de equilibrio. Como solamente es separado para-xileno en la separación anterior, la mezcla de xilenos distinta de para-xileno se equilibra usando un catalizador, con lo que puede ser adicionalmente obtenido para-xileno que es económicamente valioso.

10 Por otra parte, el método según la presente invención puede incluir la recuperación de al menos una parte de compuestos aromáticos, por ejemplo, una mezcla de benceno y xileno, entre los compuestos aromáticos que resultan de la transalquilación y procedimiento de los xilenos y recircular los aceites no convertidos. Específicamente, una parte del benceno y tolueno entre los compuestos aromáticos que resultan de la transalquilación puede ser nuevamente recirculada al procedimiento de separación de compuestos aromáticos y por tanto puede ser alimentada otra vez al procedimiento de transalquilación y también puede ser nuevamente recirculada a la zona de hidrogenación y reacción del procedimiento de separación de compuestos aromáticos. Además, en el procedimiento de isomerización de xileno, los aceites que no fueron isomerizados en forma de para-xileno pueden ser nuevamente recirculados al procedimiento de separación de compuestos aromáticos y, por tanto, pueden ser alimentados al procedimiento de transalquilación o al procedimiento de xilenos.

Consecuentemente, todos los aceites obtenidos a partir del procedimiento de isomerización de xileno pueden ser nuevamente recirculados al procedimiento de transalquilación y al procedimiento de separación de para-xileno a través de un procedimiento de separación de compuestos aromáticos, obteniéndose así adicionalmente para-xileno.

25 Específicamente, el procedimiento de recirculación a partir del procedimiento de transalquilación y el procedimiento de isomerización de xileno hacia el procedimiento de separación de compuestos aromáticos puede aumentar el rendimiento de para-xileno y son posibles mejoras en el rendimiento de parafinas y compuestos aromáticos valiosos sin realizar un tratamiento adicional y sin pérdida de materiales gracias a la recirculación desde el procedimiento de separación de compuestos aromáticos hacia a la zona de hidrogenación y reacción.

30 Según realizaciones de la presente invención, como alimentación, es introducido LCO derivado de petróleo o alquitrán mineral derivado del carbón en la zona de hidrogenación y reacción que realiza el hidrotreamiento y el hidrocrackeo. Los aceites craqueados en la zona de hidrogenación y reacción son alimentados a la columna de separación principal de forma que se separan en forma de (i) componentes que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono, (ii) componentes de parafinas ligeras, y (iii) componentes hidrocarbonáceos que tiene 11 o más átomos de carbono.

35 Después de ser separados de la columna de separación principal, (iii) los aceites que tienen 11 o más átomos de carbono son mezclados con la alimentación anterior y seguidamente son nuevamente recirculados a la zona de hidrogenación y reacción.

40 Mediante esta recirculación, los componentes aromáticos que tienen dos o más anillos pueden ser craqueados hasta un componente aromático de 1 anillo usando catalizadores de hidrotreamiento e hidrocrackeo y los grupos hidrocarbonáceos que tienen dos o más átomos de carbono o anillos nafténicos pueden ser también craqueados y convertidos en componentes aromáticos valiosos o materiales para preparar componentes aromáticos valiosos.

45 Cuando la recirculación se realiza de esta forma, la cantidad de componentes aromáticos que tienen dos o más anillos aromáticos se puede reducir enormemente, en comparación con si no se realiza la recirculación. Además, la cantidad de los mismos que es convertida en compuestos aromáticos valiosos o materiales para producir compuestos aromáticos valiosos se puede aumentar considerablemente.

50 También, como la composición de (i) los componentes que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono varía dependiendo de la alimentación usada en los ejemplos, en el procedimiento de separación de compuestos aromáticos, el procedimiento de transalquilación y el procedimiento de xilenos se pueden configurar de forma diferente para adaptarlos a las propiedades de los componentes y los aceites no convertidos son recirculados a la zona de hidrogenación y reacción.

55 Cuando la configuración de este procedimiento se altera y se usa adicionalmente la recirculación como se mencionó anteriormente, se evita que los componentes innecesarios se acumulen tras la transalquilación y el procedimiento de xilenos y los componentes que no son usados como materiales para preparar componentes aromáticos valiosos pueden ser convertidos en componentes aromáticos valiosos, aumentando así el rendimiento de compuestos aromáticos valiosos. Los efectos de la recirculación se describen en detalle en los siguientes ejemplos 1 y 2.

60 Con el fin de explicar adicionalmente el principio de la presente invención, se describen a continuación los ejemplos, pero los presentes ejemplos no están concebidos para limitar el alcance de la presente invención tal como está prevista por los presentes inventores.

Ejemplos

Ejemplo 1. Procedimiento de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de LCO

5 Producción de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de LCO usando reacción de hidrogenación, separación compuestos aromáticos y transalquilación

10 El LCO usado en este ejemplo estaba compuesto por aceites craqueados resultantes de un craqueo catalítico de fluido (FCC). Las propiedades, composiciones y rendimiento de los aceites resultantes del FCC pueden diferir dependiendo de las condiciones de alimentación y funcionamiento en la unidad de FCC. En el presente ejemplo, se preparó LCO que tenía un punto de ebullición de 170 ~ 360 °C entre los aceites resultantes del FCC, como se muestra en la tabla 1 siguiente.

15 Tabla 1

Composición	Cantidad de alimentación
Parafina	4,68
Etano	0,00
Propano	0,00
Butano	0,00
Nafteno	0,50
Total de compuestos aromáticos	84,12
Total de compuestos aromáticos de 1 anillo	39,02
Compuesto aromático de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95
B	0,02
T	0,34
X	1,72
C9	7,61
C10	11,55
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	2,58
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12
Otros	10,70

La alimentación anterior se introdujo en una unidad de hidrotratamiento. El hidrotratamiento se realizó en un reactor de lecho fijo en presencia de un catalizador combinado de níquel-molibdeno. Las condiciones de la reacción de hidrotratamiento se muestran en la tabla 2 siguiente.

20

Tabla 2

Catalizador	NiMo/Al ₂ O ₃
Condiciones de funcionamiento	
Presión de reacción, kg/cm ²	60
LHSV, h ⁻¹	1,5
Temperatura de reacción, °C	300

Después del hidrotratamiento, la composición se cambió como se muestra en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

Composición	Cantidad de alimentación	Tras hidrotratamiento
Parafina	4,68	5,38
Etano	0,00	0,01
Propano	0,00	0,01
Butano	0,00	0,01
Nafteno	0,50	1,74
Total de compuestos aromáticos	84,12	80,02
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	39,02	71,33
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95	27,28
B	0,02	0,00
T	0,34	0,10
X	1,72	0,84
C9	7,61	5,08
C10	11,55	10,39
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07	39,89
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	4,16
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98	8,03
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40	4,29
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	2,58	3,60
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,13
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12	0,66
Otros	10,70	13,63

5 Como es evidente a partir de la tabla 3, antes del hidrotratamiento, la cantidad de los componentes que incluyen dos o más anillos aromáticos era considerable, pero se redujo enormemente después del hidrotratamiento. También, la cantidad de componente aromático de un anillo fue aumentada en aproximadamente 80% y, en particular, la cantidad del componente aromático de 1 anillo que tenía el anillo nafténico se aumentó desde aproximadamente 12,07 hasta aproximadamente 39,89, a saber, al menos 230%, basado en un valor de 100 para la alimentación. El componente aromático de 1 anillo que tenía el anillo nafténico se puede formar como un componente aromático valioso o un material directo para preparar el componente aromático valioso rompiendo el anillo nafténico en la unidad de hidrocrackeo.

15 Los productos obtenidos a partir de la unidad de hidrotratamiento se suministraron a un reactor de hidrocrackeo, de forma que se llevara a cabo el hidrocrackeo. El catalizador usado en este caso fue una combinación de cobalto y beta-zeolita y la temperatura de reacción era de 380 °C y la presión de la reacción era de 8,27 MPa manométricos.

Después del hidrocrackeo, la composición se alteró como se muestra en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

Composición	Cantidad de alimentación	Tras hidrotratamiento	Tras hidrocrackeo
Parafina	4,68	5,38	40,85
Etano	0,00	0,01	0,41
Propano	0,00	0,01	8,20
Butano	0,00	0,01	19,25
Nafteno	0,50	1,74	1,51

ES 2 654 404 T3

Total de compuestos aromáticos	84,12	80,02	59,98
Total de compuestos aromáticos de 1 anillo	39,02	71,33	55,52
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95	27,28	52,72
B	0,02	0,00	1,79
T	0,34	0,10	9,04
X	1,72	0,84	16,44
C9	7,61	5,08	15,14
C10	11,55	10,39	8,34
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07	39,89	2,50
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	4,16	0,30
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98	8,03	4,41
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40	4,29	2,57
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	258	3,60	1,84
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,13	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12	0,66	0,06
Otros	10,70	13,63	1,99

5 Como es evidente a partir de la tabla 4, en comparación con la alimentación del hidrocrackeo, a saber, la alimentación después del hidrot ratamiento, la cantidad de benceno y tolueno que son compuestos aromáticos valiosos se aumentó en 2.000% o más. También, la cantidad de tolueno/C9/C10 que son los materiales usados para preparar el benceno/xileno mediante transalquilación posterior se aumentó en aproximadamente 109%. Tras el hidrocrackeo solo se produjo parafinas, no olefinas.

10 Entre los componentes producidos por el hidrocrackeo, las parafinas ligeras se recuperaron y los componentes que tenían 6 ~ 10 átomos de carbono fueron alimentados al procedimiento de transalquilación. El catalizador usado en el procedimiento de transalquilación estaba compuesto por un soporte que comprendía 50% p de mordenita que tenía una relación de moles de sílice/alúmina de 90 y 50% p de aglutinante de gamma-alúmina y 0,05 partes en peso de platino y 0,5 partes en peso de estaño soportado en el mismo. La composición de productos obtenidos mediante transalquilación se muestra en la tabla 5 siguiente.

15 Tabla 5

Composición	Cantidad de alimentación	Tras hidrot ratamiento	Tras hidrocrackeo	Tras transalquilación
Parafina	4,68	5,38	40,85	49,18
Etano	0,00	0,01	0,41	5,08
Propano	0,00	0,01	8,20	10,95
Butano	0,00	0,01	19,25	20,18
Nafteno	0,50	1,74	1,51	0,02
Total de compuestos aromáticos	84,12	80,02	59,98	53,76
Total de compuestos aromáticos de 1 anillo	39,02	71,33	55,52	49,30
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95	27,28	52,72	47,26
B	0,02	0,00	1,79	7,95
T	0,34	0,10	9,04	0,00
X	1,72	0,84	16,44	34,89
C9	7,61	5,08	15,14	0,00
C10	11,55	10,39	8,34	2,83
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07	39,89	2,50	1,74

ES 2 654 404 T3

Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	4,16	0,30	0,30
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98	8,03	4,41	4,41
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40	4,29	2,57	2,57
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	2,58	3,60	1,84	1,84
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,13	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12	0,66	0,06	0,06
Otros	10,70	13,63	1,99	1,99

- 5 Como es evidente a partir de la tabla 5, en comparación con la alimentación antes de la transalquilación, la alimentación después de la transalquilación tenía benceno como el componente aromático valioso, cuya cantidad se aumentó en 345%, y xileno que aumentó adicionalmente en una cantidad de 112%. Como la transalquilación no era un procedimiento de craqueo, hubo un aumento adicional en la cantidad de parafinas ligeras y no de olefinas.

Producción de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de LCO mediante recirculación de hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono

- 10 En el procedimiento para producir compuestos aromáticos valiosos, se aplicó la misma alimentación y condiciones de reacción, con la excepción de que los componentes hidrocarbonáceos que tenían 11 o más átomos de carbono resultantes del hidrotreamiento y el hidro craqueo se volvieron a recircular a la zona de hidrogenación y reacción.

- 15 La alimentación de LCO (A0), el producto (A1) obtenido sin recircular hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono y el producto (A2) obtenido recirculando los hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono se muestran en la tabla 6 siguiente.

Tabla 6

Composición	A0	A1	A2
Parafina	4,68	49,18	55,98
Etano	0,00	5,08	5,78
Propano	0,00	10,95	12,47
Butano	0,00	20,18	22,97
Nafteno	0,50	0,02	0,02
Total de compuestos aromáticos	84,12	53,76	49,69
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	39,02	49,30	49,69
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95	47,26	49,69
B	0,02	7,95	9,05
T	0,34	0,00	0,00
X	1,72	34,89	39,72
C9	7,61	0,00	0,00
C10	11,55	2,83	0,91
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07	1,74	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	0,30	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98	4,41	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40	2,57	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	2,58	1,84	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12	0,06	0,00
Otros	10,70	1,99	0,00

5 Como es evidente a partir de la tabla 6, se realizó adicionalmente una recirculación, con lo que los componentes aromáticos que tienen dos o más anillos fueron excluidos y en cuanto a los componentes aromáticos valiosos, el benceno fue aumentado en 14% y el xileno fue adicionalmente aumentado en 14%. El total de parafinas ligeras se aumentó en aproximadamente 14%. Por lo tanto, se pudieron obtener mayores rendimientos de los compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras debido a la recirculación.

Producción de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de LCO mediante recirculación de aceites no convertidos después de la transalquilación.

10 En el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos valiosos mediante recirculación de los componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono a la unidad de hidrotreamiento, se aplicaron las mismas condiciones de alimentación y reacción, con la excepción de que, entre los componentes aromáticos valiosos que resultan de la transalquilación, una parte del benceno, tolueno y xileno fue recuperada a través del procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el resto de la misma fue se volvieron a recircular repetidamente al
15 procedimiento de transalquilación y la zona de hidrogenación y reacción.

La alimentación de LCO (A0), el producto (A1) obtenido sin recirculación de productos hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono, el producto (A2) obtenido mediante recirculación de hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono y el producto (A3) obtenido recirculando aceites pesados no convertidos después de la
20 transalquilación se muestran en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7

Composición	A0	A1	A2	A3
Parafina	4,68	49,18	55,98	56,50
Etano	0,00	5,08	5,78	5,83
Propano	0,00	10,95	12,47	12,51
Butano	0,00	20,18	22,97	23,02
Nafteno	0,50	0,02	0,02	0,02
Total de compuestos aromáticos	84,12	53,76	49,69	49,17
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	39,02	49,30	49,69	49,17
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95	47,26	49,69	49,17
B	0,02	7,95	9,05	9,14
T	0,34	0,00	0,00	0,00
X	1,72	34,89	39,72	40,02
C9	7,61	0,00	0,00	0,00
C10	11,55	2,83	0,91	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07	1,74	0,00	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	0,30	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98	4,41	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40	2,57	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	2,58	1,84	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12	0,06	0,00	0,00
Otros	10,70	1,99	0,00	0,00

25 Como es evidente a partir de la tabla 7, la recirculación se llevó a cabo dos veces, con lo que la cantidad de benceno y tolueno, que son componentes aromáticos valiosos, se aumentó en 0,4% p y la cantidad de parafinas ligeras como etano, propano y butano se aumentó en 0,14% p, en comparación con cuando la recirculación se realizó una vez. Por lo tanto, se pudieron obtener mayores rendimientos de los compuestos aromáticos valiosos llevando a cabo la recirculación dos veces.

30 Preparación de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de LCO mediante un procedimiento de xilenos después de la transalquilación

En la recirculación de aceites no convertidos después de la transalquilación, se aplicaron las mismas condiciones de alimentación y reacción, con la excepción de que la mezcla de xilenos obtenida mediante transalquilación fue tratada mediante un procedimiento de xileno que comprende la separación de para-xileno y la isomerización de xileno.

5 La alimentación de LCO (A0), el producto (A1) obtenido sin recircular hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono, el producto (A2) obtenido recirculando hidrocarburos que tienen más de 11 átomos de carbono, el producto (A3) obtenido recirculando aceites pesados sin convertir después de la transalquilación y el producto (A4) obtenido mediante isomerización de xileno y separación se muestran en la tabla 8 siguiente.

10

Tabla 8

Composición	A0	A1	A2	A3	A4
Parafina	4,68	49,18	55,98	56,50	57,02
Etano	0,00	5,08	5,78	5,83	6,10
Propano	0,00	10,95	12,47	12,51	12,63
Butano	0,00	20,18	22,97	23,02	23,02
Nafteno	0,50	0,02	0,02	0,02	0,02
Total de compuestos aromáticos	84,12	53,76	49,69	49,17	48,66
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	39,02	49,30	49,69	49,17	48,66
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	26,95	47,26	49,69	49,17	48,66
B	0,02	7,95	9,05	9,14	9,86
T	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00
X mixtos	1,45	34,07	39,72	39,04	38,80 (*)
EB	0,27	0,82	0,94	0,98	0,00
C9	7,61	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	11,55	2,83	0,91	0,00	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	12,07	1,74	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	40,98	4,41	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	38,40	2,57	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	2,58	1,84	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	4,12	0,06	0,00	0,00	0,00
Otros	10,70	1,99	0,00	0,00	0,00

(*) Para-xileno

15 Como es evidente a partir de la tabla 8, casi la totalidad de la mezcla de xilenos puede ser convertida en para-xileno, que es un producto valioso, mediante separación de para-xileno e isomerización de xileno, y etil-benceno (EB) que es una impureza en el componente de xileno fue completamente separado y convertido en benceno. Por lo tanto, el rendimiento y la pureza compuesto aromático valioso, para-xileno, pudo ser aumentada llevando a cabo adicionalmente un procedimiento de xilenos.

20 Ejemplo 2. Preparación de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de alquitrán mineral

Preparación de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de alquitrán mineral usando reacción de hidrot ratamiento e hidro craqueo, separación de compuestos aromáticos y transalquilación

25 Las propiedades y composiciones de los aceites derivados del carbón usados en este ejemplo pueden diferir dependiendo de las condiciones de alimentación y funcionamiento. En el presente ejemplo, como aceites que resultan de la carbonatación de carbón, se preparó un alquitrán mineral que tenía un punto de ebullición de 78 ~ 350 °C y que tenía la composición mostrada en la tabla 9 siguiente.

Tabla 9

Composición	Cantidad de alimentación
Parafina	0,77
Etano	0,00
Propano	0,77
Butano	0,00
Nafteno	0,00
Total de compuestos aromáticos	99,23
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30
B	2,05
T	0,70
X	1,59
C9	1,65
C10	0,30
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00
Otros	0,00

- 5 El alquitrán mineral que tenía la composición anterior se introdujo en una unidad de hidrotratamiento. El hidrotratamiento se realizó en un reactor de lecho fijo usando catalizador combinado de níquel-molibdeno. Las condiciones de reacción de hidrotratamiento se muestran en la tabla 10 siguiente.

Tabla 10

Catalizador	NiMo/Al ₂ O ₃
Condiciones de funcionamiento	
Presión de reacción, kg/m ²	60
LHSV, h ⁻¹	1,5
Temperatura de reacción, °C	300

- 10 Después del hidrotratamiento, la composición se alteró como se muestra en la tabla 11 siguiente.

Tabla 11

Composición	Cantidad de alimentación	Tras hidrotratamiento
Parafina	0,77	0,81
Etano	0,00	0,00
Propano	0,77	0,81
Butano	0,00	0,00
Nafteno	0,00	0,00

ES 2 654 404 T3

Total de compuestos aromáticos	99,23	104,47
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73	83,73
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30	6,63
B	2,05	2,16
T	0,70	0,74
X	1,59	1,68
C9	1,65	1,73
C10	0,30	0,32
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43	61,59
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	15,51
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50	20,74
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92	12,48
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58	8,26
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00	0,00
Otros	0,00	0,00

5 Como es evidente a partir de la tabla 11, antes del hidrot ratamiento, la cantidad de los componentes que incluían dos o más anillos aromáticos era considerable pero se redujo enormemente después del hidrot ratamiento. También la cantidad del componente aromático de 1 anillo se aumentó en aproximadamente 7,6 veces o más y, en particular, la cantidad del componente aromático de 1 anillo que tenía el anillo nafténico se aumentó de aproximadamente 3,43 a aproximadamente 61,59, a saber, 17 veces, basado en el valor de 100 para la alimentación. El componente aromático de 1 anillo que tenía el anillo nafténico se formó como un componente aromático valioso o un material directo para preparar el componente aromático valioso rompiendo el anillo nafténico en la unidad de hidro craqueo.

10 Los productos obtenidos a partir de la unidad de hidrot ratamiento fueron suministrados a un reactor de hidro craqueo, de forma que se llevará a cabo el hidro craqueo. El catalizador usado en este caso fue una combinación de cobalto y beta-zeolita y la temperatura de reacción fue de 370 °C y la presión de la reacción fue de 7,58 MPa manométricos.

Después del craqueo, la composición se alteró como se muestra en la tabla 12 siguiente.

15

Tabla 12

Composición	Cantidad de alimentación	Tras hidrot ratamiento	Tras hidro craqueo
Parafina	0,77	0,81	35,63
Etano	0,00	0,00	0,30
Propano	0,77	0,81	9,80
Butano	0,00	0,00	14,51
Nafteno	0,00	0,00	0,90
Total de compuestos aromáticos	99,23	104,47	70,70
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73	83,73	50,39
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30	6,63	47,72
B	2,05	2,16	19,95
T	0,70	0,74	9,36
X	1,59	1,68	9,58
C9	1,65	1,73	5,51
C10	0,30	0,32	2,99

Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43	61,59	2,67
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	15,51	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50	20,74	20,29
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92	12,48	20,27
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58	8,26	0,02
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00	0,00	0,02
Otros	0,00	0,00	0,56

5 Como es evidente a partir de la tabla 12, en comparación con la alimentación antes del craqueo, a saber, la alimentación después del hidrotatamiento, la cantidad de benceno y xileno, que son componentes aromáticos valiosos, se aumentó en aproximadamente 670% o más. También, la cantidad de tolueno/C9/C10, que son los materiales usados para preparar el benceno/xileno mediante transalquilación posterior, se aumentó en aproximadamente 540%. En la unidad de hidrocraqueo solo se produjeron parafinas, no olefinas.

10 Entre los componentes producidos mediante hidrocraqueo, las parafinas ligeras se recuperaron y los componentes que tenían 6 ~ 10 átomos de carbono fueron alimentados al procedimiento de separación de compuestos aromáticos, de forma que se separó benceno y los componentes restantes fueron alimentados al procedimiento de transalquilación. En el ejemplo 1, como la cantidad de componente de benceno no es grande, incluso cuando los componentes que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono son directamente alimentados al procedimiento de transalquilación sin separación de benceno, la carga sobre el procedimiento de transalquilación es pequeña y el procedimiento se simplifica. Sin embargo, en el presente ejemplo, como la cantidad de componente de benceno es grande, cuando los componentes que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono son alimentados al procedimiento de transalquilación sin la separación de benceno, la carga en el procedimiento de transalquilación es grande, aumentando de forma no deseable el coste de inversión y disminuyendo comparativamente el rendimiento de compuestos aromáticos valiosos.

20 El catalizador usado tras la transalquilación estaba compuesto por un soporte que comprendía 50% p de mordenita que tenía una relación en moles de sílice/alúmina de 80 y 50% p de aglutinante de gamma-alúmina y 0,5 partes en peso de platino y 0,5 partes en peso de estaño soportado en el mismo. La composición de los productos mediante transalquilación se muestra en la tabla 13 siguiente.

25 Tabla 13

Composición	Cantidad de alimentación	Tras hidrotatamiento	Tras hidrocraqueo	Tras transalquilación
Parafina	0,77	0,81	35,63	40,82
Etano	0,00	0,00	0,30	3,07
Propano	0,77	0,81	9,80	11,43
Butano	0,00	0,00	14,51	15,06
Nafteno	0,00	0,00	0,90	0,01
Total de compuestos aromáticos	99,23	104,47	70,70	66,77
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73	83,73	50,39	46,46
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30	6,63	47,72	44,82
B	2,05	2,16	19,95	28,20
T	0,70	0,74	9,36	0,00
X	1,59	1,68	9,58	15,01
C9	1,65	1,73	5,51	0,00
C10	0,30	0,32	2,99	1,33
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43	61,59	2,67	1,64
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	15,51	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50	20,74	20,29	20,29

ES 2 654 404 T3

Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92	12,48	20,27	20,27
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58	8,26	0,02	0,02
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00	0,00	0,02	0,02
Otros	0,00	0,00	0,56	0,56

- 5 Como es evidente a partir de la tabla 13, en comparación con la alimentación antes de la transalquilación, la alimentación de la transalquilación tenía benceno como el componente aromático valioso, cuya cantidad se aumentó en 41% y xileno que aumentó adicionalmente en la cantidad de 57%. Como la transalquilación no era un procedimiento de craqueo, hubo un aumento adicional en la cantidad de parafinas ligeras, no olefinas.

Preparación de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de alquitrán mineral mediante recirculación de hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono

- 10 En el procedimiento de preparación de compuestos aromáticos valiosos, se aplicaron las mismas condiciones de alimentación y reacción, con la excepción de que los componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono resultantes del hidrotreamiento e hidrocrqueo fueron nuevamente recirculados a la zona de hidrogenación y reacción.
- 15 La alimentación (A0) de alquitrán mineral, el producto (A1) obtenido sin recircular hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono y el producto (A2) obtenido recirculando hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono se muestran en la tabla 14 siguiente.

Tabla 14

Composición	A0	A1	A2
Parafina	0,77	40,82	53,21
Etano	0,00	3,07	4,03
Propano	0,77	11,43	14,74
Butano	0,00	15,06	19,76
Nafteno	0,00	0,01	0,01
Total de compuestos aromáticos	99,23	66,77	57,48
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73	46,46	57,48
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30	44,82	57,48
B	2,05	28,20	36,99
T	0,70	0,00	0,00
X	1,59	15,01	19,69
C9	1,65	0,00	0,00
C10	0,30	1,33	0,79
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43	1,64	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50	20,29	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92	20,27	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58	0,02	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00	0,02	0,00
Otros	0,00	0,56	0,00

- 20 Como es evidente a partir de la tabla 14, se realizó adicionalmente una recirculación, con los que los componentes aromáticos que tienen dos o más átomos de carbono fueron excluidos y en cuanto a los componentes aromáticos valiosos, el benceno se aumentó en 31% y el xileno se aumentó adicionalmente en 31%. Por lo tanto, se pudieron

obtener rendimientos superiores de los compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras debido a la recirculación.

Preparación de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de alquitrán mineral mediante recirculación de aceites sin convertir después de la transalquilación

5 En el procedimiento para producir compuestos aromáticos valiosos mediante recirculación de los componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono a la unidad de hidrotatamiento, se aplicaron las mismas condiciones de alimentación y reacción, con la excepción de que entre los componentes aromáticos valiosos resultantes de la transalquilación, una parte del benceno, tolueno y xileno se recuperó a través del procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el resto de los mismos fue repetidamente recirculado nuevamente al procedimiento de transalquilación y la zona de hidrogenación y reacción.

10 La alimentación (A0) de alquitrán mineral, el producto (A1) obtenido sin recircular hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono, el producto (A2) obtenido recirculando hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono y el producto (A3) obtenido recirculando aceites pesados sin convertir después de la transalquilación se muestran en la tabla 15 siguiente.

Tabla 15

Composición	A0	A1	A2	A3
Parafina	0,77	40,82	53,21	53,66
Etano	0,00	3,07	4,03	4,07
Propano	0,77	11,43	14,74	14,78
Butano	0,00	15,06	19,76	19,80
Nafteno	0,00	0,01	0,01	0,01
Total de compuestos aromáticos	99,23	66,77	57,48	57,02
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73	46,46	57,48	57,02
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30	44,82	57,48	57,02
B	2,05	28,20	36,99	37,07
T	0,70	0,00	0,00	0,00
X	1,59	15,01	19,69	19,96
C9	1,65	0,00	0,00	0,00
C10	0,30	1,33	0,79	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43	1,64	0,00	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50	20,29	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92	20,27	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58	0,02	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00	0,02	0,00	0,00
Otros	0,00	0,56	0,00	0,00

20 Como es evidente a partir de la tabla 15, la recirculación se llevó a cabo dos veces, con lo que la cantidad de benceno y xileno, que son componentes aromáticos valiosos, se aumentó en 0,3% p y la cantidad de parafinas ligeras como etano, propano y butano se aumentó en 0,2% p, en comparación con el producto (A2) cuando se realizó la recirculación una vez. Por lo tanto, se pudieron obtener rendimientos mayores de compuestos aromáticos valiosos llevando a cabo la recirculación dos veces.

25 Preparación de compuestos aromáticos valiosos y parafinas ligeras a partir de alquitrán mineral mediante un procedimiento de xileno después de la transalquilación

30 En la recirculación de aceites no convertidos después de la transalquilación, se aplicaron las mismas condiciones de alimentación y reacción, con la excepción de que la mezcla de xilenos obtenida mediante transalquilación fue tratada a través de un procedimiento de xilenos que comprende separación de para-xileno e isomerización de xileno.

5 La alimentación (A0) de alquitrán mineral, el producto (A1) obtenido sin recirculación de hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono, el producto (A2) obtenido recirculando hidrocarburos que tienen 11 o más átomos de carbono, el producto (A3) obtenido recirculando aceites pesados sin convertir después de la transalquilación y el producto (A4) obtenido mediante isomerización de xileno y separación se muestran en la tabla 16 siguiente.

Tabla 16

Composición	A0	A1	A2	A3	A4
Parafina	0,77	40,82	53,21	53,66	54,30
Etano	0,00	3,07	4,03	4,07	4,59
Propano	0,77	11,43	14,74	14,78	14,84
Butano	0,00	15,06	19,76	19,80	19,80
Nafteno	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Total de compuestos aromáticos	99,23	66,77	57,48	57,02	56,42
Total de compuestos aromáticos con 1 anillo	9,73	46,46	57,48	57,02	56,42
Compuestos aromáticos de 1 anillo sin anillo nafténico	6,30	44,82	57,48	57,02	56,42
B	2,05	28,20	36,99	37,07	38,42
T	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00
X mixtos	0,97	13,64	19,69	18,11	18,00(*)
EB	0,63	1,38	1,81	1,85	0,00
C9	1,65	0,00	0,00	0,00	0,00
C10	0,30	1,33	0,79	0,00	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con un anillo nafténico	3,43	1,64	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 1 anillo con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 2 anillos	89,50	20,29	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos sin anillo nafténico	66,92	20,27	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con un anillo nafténico	22,58	0,02	0,00	0,00	0,00
Compuesto aromático de 2 anillos con dos anillos nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total de compuestos aromáticos de 3 anillos	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Otros	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00

(*) Para-xileno

10 Como es evidente a partir de la tabla 16, casi la totalidad de la mezcla de xilenos pudo ser convertida en para-xileno que es un producto valioso mediante separación de para-xileno e isomerización de xileno, y el etil-benceno (EB), que es una impureza en el componente de xileno, fue completamente separado y convertido en benceno. Por lo tanto, se pudo aumentar el rendimiento y la pureza de compuestos aromáticos valiosos llevando a cabo adicionalmente el procedimiento de xileno.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir compuestos aromáticos y parafinas ligeras, que comprende:

5 (a) introducir aceites derivados del petróleo, carbón o madera en una zona de hidrogenación y reacción, de forma que los componentes aromáticos policíclicos son parcialmente saturados y craqueados;

10 (b) separar los componentes obtenidos en la etapa (a) en forma de componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono, componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono y componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono; y

15 (c) recircular los componentes hidrocarbonáceos que tienen 11 o más átomos de carbono separados en las etapas b) a (a), alimentar los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono a un procedimiento de separación de compuestos aromáticos y un procedimiento de transalquilación de forma que se recupera al menos una parte de los compuestos aromáticos, y alimentar los componentes hidrocarbonáceos que tienen 5 o menos átomos de carbono a un procedimiento de separación de productos ligeros, obteniéndose así parafinas.

20 2. El método de la reivindicación 1, en el que los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono separados en la etapa (b) son transferidos al procedimiento de separación de compuestos aromáticos de forma que son separados en forma de benceno, tolueno, xileno y componentes hidrocarbonáceos que tienen 9 o más átomos de carbono, y una parte de los componentes hidrocarbonáceos es seguidamente alimentada al procedimiento de transalquilación para obtener así una mezcla que comprende benceno, tolueno, xileno y componentes hidrocarbonáceos que tienen 9 o más átomos de carbono, que es seguidamente mezclada con un resto de los componentes hidrocarbonáceos que no es transferido al procedimiento de transalquilación, de forma que se recupera al menos una parte de los compuestos aromáticos, o los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10 átomos de carbono separados en la etapa (b) son transferidos al procedimiento de transalquilación, obteniéndose así una mezcla que comprende benceno, tolueno, xileno y componentes hidrocarbonáceos que tienen 9 o más átomos de carbono, que es seguidamente alimentada al procedimiento de separación de compuestos aromáticos.

30 3. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente (d) alimentar la mezcla de xileno separada en el procedimiento de separación de compuestos aromáticos a un procedimiento de xileno para recuperar al menos una parte de compuestos aromáticos y recircular los aceites que no son tratados en el procedimiento de xileno al procedimiento de separación de compuestos aromáticos.

35 4. El método de la reivindicación 3, en el que, en el procedimiento de xileno, se realiza una separación de para-xileno de la mezcla de xilenos y una isomerización de la mezcla de xilenos distintos de para-xileno en forma de para-xileno.

40 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la zona de hidrogenación y reacción en el apartado (a) incluye una unidad de hidrot ratamiento y una unidad de hidrocraqueo.

45 6. El método de la reivindicación 5, en el que un catalizador usado en la unidad de hidrot ratamiento es un catalizador que comprende un soporte de alúmina y uno o más metales seleccionados entre metales de los grupos 6, 9 y 10 soportados en el mismo.

50 7. El método de la reivindicación 5, en el que un catalizador usado en la unidad de hidrocraqueo es un catalizador de zeolita modificada que tiene uno o más metales seleccionados entre el grupo 6 (Mo, W), grupo 9 (Co) y grupo 10 (Ni) soportados en el mismo.

8. El método de la reivindicación 7, en el que el catalizador de zeolita modificada usado en la unidad de hidrocraqueo es un catalizador que comprende uno o más tipos de zeolita que tiene un tamaño de poros de 4 Å o más, que es modificado con un aglutinante.

55 9. El método de la reivindicación 8, en el que el catalizador de zeolita modificada usado en la unidad de hidrocraqueo comprende uno o más seleccionados entre MOR, MEL, FAU y BEA.

60 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los aceites derivados de petróleo contienen 15 ~ 99% p de componentes aromáticos basados en un total de componentes hidrocarbonáceos y tienen un punto de ebullición de 70 ~ 700 °C.

65 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los aceites derivados de carbón o madera contienen 40 ~ 99% p de componentes aromáticos basados en un total de componentes hidrocarbonáceos y tienen un punto de ebullición de 70 ~ 700 °C.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los aceites derivados de petróleo, carbón o

5 madera se seleccionan entre aceites derivados del petróleo que incluyen gasolina de pirólisis en bruto (RPG),
 gasolina de pirólisis en bruto de componentes pesados (RPG pesada), gasolina de pirólisis tratada (TPG),
 reformado, compuestos aromáticos pesados, queroseno, chorro de aceite, gasóleo atmosférico, gasolina de FCC
 (craqueo catalítico fluido), nafta craqueada ligera, nafta craqueada pesada, aceite sedimentado de FCC, gasóleo de
 10 vacío, gasóleo de coker, diésel de coker, nafta de coker, aceite de crudo de petróleo pesado y reducido, productos
 de cola de destilación atmosférica del petróleo, productos de cola de destilación a vacío del petróleo, asfalto,
 bitumen, arenas alquitranadas, petróleo de esquisto, aceites derivado de carbón o madera que incluyen alquitrán
 mineral, aceite de alquitrán, aceite ligero, aceite fenólico o aceite carbónico, aceite de naftaleno, aceite de lavaje,
 aceite de antraceno, aceite de antraceno ligero, aceite de antraceno pesado, brea, alquitrán de madera, alquitrán de
 15 madera dura, alquitrán resinoso y sus mezclas.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente (e) recircular aceites
 que tienen 11 o más átomos de carbono obtenidos en el procedimiento de separación de compuestos aromáticos a
 la etapa (a).
 15

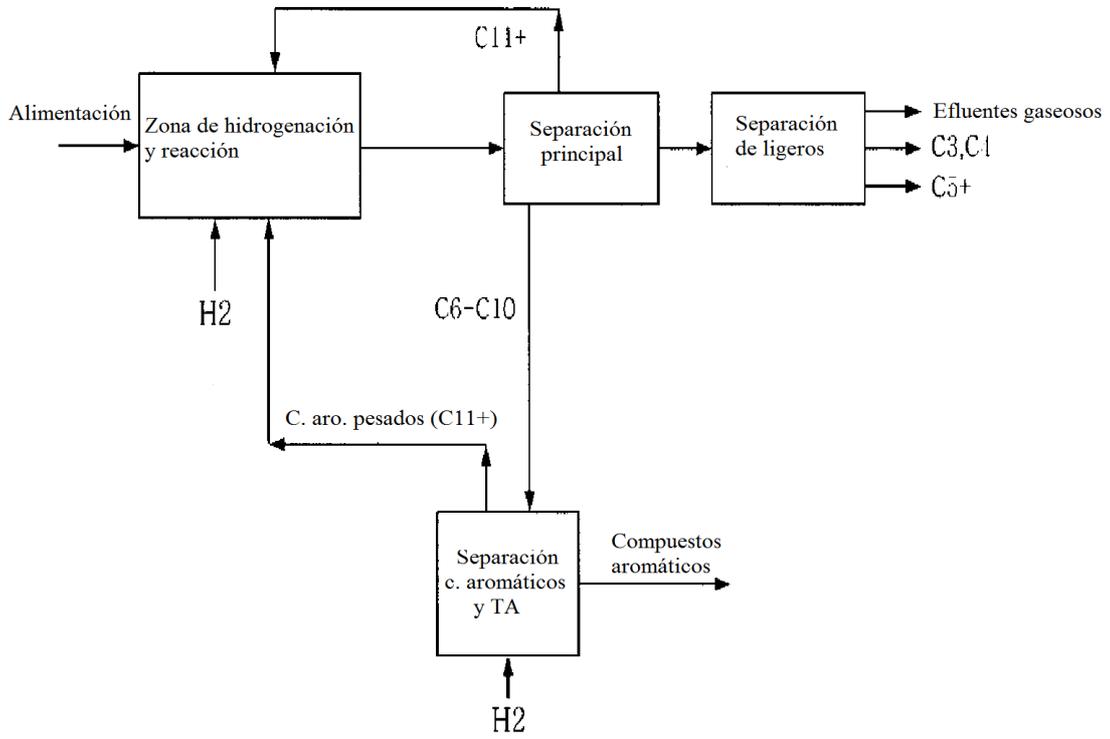
14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente (c') alimentar
 hidrocarburos saturados que incluyen ciclohexano, entre los componentes hidrocarbonáceos que tienen 6 ~ 10
 átomos de carbono separados en la etapa (b), a un reformador, de forma que son reformados y seguidamente
 alimentados al procedimiento de separación de compuestos aromáticos y el procedimiento de transalquilación.
 20

15. El método de la reivindicación 14, en el que el reformador se hace funcionar a una temperatura de 400 ~ 600 °C
 en una atmósfera de hidrógeno usando un catalizador de Pt/Al₂O₃, Pt-Re/Al₂O₃ o Pt-Sn/Al₂O₃.

16. El método de la reivindicación 1, en el que los compuestos aromáticos en la etapa (c) comprenden benceno,
 tolueno, xileno o sus mezclas.
 25

17. El método de la reivindicación 1, en el que un catalizador usado en el procedimiento de transalquilación es un
 catalizador que comprende un soporte compuesto por 10 ~ 95% p de beta-zeolita o mordenita que tiene una relación
 en moles de sílice/alúmina ajustada a 20 ~ 200 basada en alúmina y 5 ~ 90% p de uno o más aglutinantes
 inorgánicos seleccionados entre el grupo que consiste en gamma-alúmina, sílice, sílice-alúmina, bentonita, caolín,
 clinoptilolita y montmorillonita y un metal de hidrogenación compuesto, basado en 100 partes en peso del soporte,
 por 0,01 ~ 0,5 partes en peso de uno o más metales seleccionados entre el grupo que consiste en platino, estaño,
 30 indio y plomo.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

