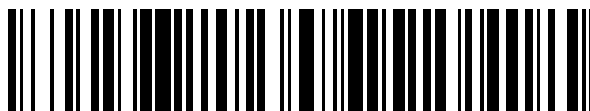


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 880**

51 Int. Cl.:

C10G 57/00 (2006.01)

C10G 69/00 (2006.01)

C10G 69/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014** **PCT/EP2014/077242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015** **WO15128016**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014** **E 14809434 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 3110919**

54 Título: **Proceso para producir BTX a partir de una fuente de mezcla de hidrocarburos mediante pirólisis**

30 Prioridad:

25.02.2014 EP 14156610

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

20.08.2018

73 Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(50.0%)

P.O. Box 5101

Riyadh 11422, SA y

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)

72 Inventor/es:

VELASCO PELAEZ, RAUL;

NARAYANASWAMY, RAVICHANDER;

RAJAGOPALAN, VIJAYANAND;

OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA;

WARD, ANDREW MARK;

SCHAERLAECKENS, EGIDIUS JACOBA MARIA y

WILLIGENBURG VAN, JORIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 678 880 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 producir BTX a partir de una fuente de mezcla de hidrocarburos mediante pirólisis.

La presente invención se refiere con un proceso para producir BTX que comprende pirólisis, apertura del anillo aromático y recuperación de BTX.

- 5 Se ha descrito previamente que la producción de hidrocarburos olefínicos ligeros a partir de materia prima de hidrocarburos puede incrementarse mediante un proceso que comprende los etapas de: alimentar una materia prima de hidrocarburos en un caldera de pirólisis para llevar a cabo una reacción de pirólisis; separar los productos de reacción, que son generados a partir de la reacción de pirólisis, en una corriente que contiene hidrógeno e hidrocarburos C4 o inferiores, y una corriente que contiene hidrocarburos C5+, mediante un proceso de compresión y fraccionamiento; recuperar hidrógeno, e hidrocarburos olefínicos y parafinicos C2, C3 y C4, respectivamente, de la corriente que contiene hidrógeno e hidrocarburos C4 o inferiores; separar gasolinas por pirólisis y una fracción que contiene hidrocarburos C9+ de la corriente que contiene hidrocarburos C5+, utilizando procesos de hidrogenación y separación; alimentar una mezcla de las gasolinas de pirólisis separadas, una materia prima de hidrocarburos e hidrógeno en al menos un área de reacción; transformar la mezcla en presencia de un catalizador en el área de reacción en un compuesto de hidrocarburos aromáticos que está enriquecida en benceno, tolueno y xileno a través de reacciones de desalquilación/transalquilación, y en un compuesto de hidrocarburos no aromáticos que está enriquecido en gas licuado del petróleo a través de una reacción de hidrocrackeo; separar los productos de reacción de la etapa que transforma la mezcla en una corriente superior, que contiene hidrógeno, metano, etano, y gas licuado del petróleo, y en una corriente inferior, que contiene compuestos de hidrocarburos aromáticos, y una pequeña cantidad de hidrógeno y compuestos de hidrocarburos no aromáticos, mediante la utilización de un proceso de separación gas-líquido; hacer circular la corriente superior en el proceso de compresión y fraccionamiento; y recuperar los compuestos de hidrocarburos aromáticos de la corriente inferior; véase p. ej., el documento US 20060287561 A1. En el proceso descrito en el documento US 20060287561 A1, se separa y se purga la fracción producida por pirólisis que contiene hidrocarburos C9+. Una desventaja importante del proceso del documento US 20060287561 A1 es que el rendimiento de aromáticos es relativamente bajo.

Un objeto de la presente invención fue proporcionar un proceso para producir BTX a partir de una corriente mezcla de hidrocarburos que tiene un rendimiento mejorado de productos petroquímicos de alto valor tal como BTX.

- La solución al problema anterior se logra proporcionando las realizaciones descritas en el presente documento más adelante y caracterizadas en las reivindicaciones. Según esto, la presente invención proporciona un proceso para producir BTX según la reivindicación 1. En el contexto de la presente invención, sorprendentemente se constató que el rendimiento de productos petroquímicos de alto valor, tal como BTX puede mejorarse utilizando el proceso mejorado según se describe en el presente documento.

En el proceso de la presente invención, se puede utilizar cualquier composición de hidrocarburos que sea adecuada como alimentación para la pirólisis.

- 35 Particularmente, se pueden seleccionar corrientes adecuadas de alimentación de la pirólisis del grupo que consiste en nafta, condensado de gas, queroseno, gasóleos e (hidro)ceras. Sin embargo, el proceso de la presente invención puede también emplear pirólisis del crudo según se describe en los documentos US 2013/0197289 A1 y US 2004/0004022 A1. El término "crudo", como se utiliza en el presente documento, se refiere al petróleo extraído de formaciones geológicas en su forma no refinada. También se entenderá que el término crudo incluye crudo que ha sido sometido a separaciones agua-aceite y/o separación gas-aceite y/o desalación y/o estabilización. El crudo particularmente preferido que se utiliza como corriente de alimentación de la pirólisis en el proceso de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en el crudo Árabe Extra-ligero, Árabe Súper-ligero y petróleo esquitoso. En el caso de que el crudo se utilice como alimentación, puede ser sometido específicamente a la desasfaltización con disolvente antes de someter a pirólisis.
- 45 Preferentemente, la corriente de alimentación de pirólisis comprende nafta, preferentemente, nafta parafinico o nafta de primera destilación. Preferentemente, la corriente de alimentación de pirólisis tiene un contenido de hidrocarburos aromáticos de menos de 20 % en peso medido según la norma ASTM D5443. Se encontró que cuando se utiliza una corriente de alimentación de pirólisis con un contenido de hidrocarburos aromáticos de menos de 20 % en peso medido según la norma ASTM D5443, el balance de hidrógeno del proceso de la presente invención mejora, o incluso se mantiene en equilibrio. Cuando el proceso de la presente invención es con hidrógeno en equilibrio, se produce suficiente hidrógeno en las operaciones de las unidades que producen hidrógeno de la presente invención para cumplir con el hidrógeno total utilizado en las operaciones de las unidades que consumen hidrógeno.

- Los términos nafta y gasóleo se utilizan en el presente documento con su significado generalmente aceptado en el campo de los procesos de las refinerías de petróleo; véase Alfke y col. (2007) Oil refining, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. En este sentido, cabe señalar que puede haber solapamiento entre las diferentes fracciones de crudo debido a la compleja mezcla de compuestos de hidrocarburos comprendidos en el crudo y los límites técnicos del proceso de destilación de crudo. Preferentemente, el término "nafta" usado en el presente documento se refiere a la

fracción de petróleo obtenida por destilación de crudo con un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 20-200 °C, más preferentemente de aproximadamente 30-190 °C. Preferentemente, nafta ligera es la fracción con un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 20-100 °C, más preferentemente de aproximadamente 30-90 °C. Preferentemente, la nafta pesada tiene, preferentemente, un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 80-200 °C, más preferentemente de aproximadamente 90-190 °C. Preferentemente, el término "keroseno", como se utiliza en el presente documento, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de crudo con un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 180-270 °C, más preferentemente de aproximadamente 190-260 °C. Preferentemente, el término "gasóleo" como se utiliza en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de crudo con un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 250-360 °C, más preferentemente de aproximadamente 260-350 °C.

El proceso de la presente invención supone pirólisis en la que hidrocarburos saturados comprendidos en la corriente de alimentación de la pirólisis se fraccionan en hidrocarburos más pequeños, a menudo insaturados. Un proceso muy frecuente de pirólisis de hidrocarburos supone el "craqueo a vapor". Como se utiliza en el presente documento, el término "craqueo a vapor" se refiere a un proceso petroquímico en el que hidrocarburos saturados, como etano, se transforman en hidrocarburos insaturados como etileno. En el craqueo a vapor, la corriente de alimentación de la pirólisis gasificada se diluye con vapor y se calienta, por poco tiempo, en una caldera sin la presencia de oxígeno. Típicamente, la temperatura de reacción es 750-900 °C y se deja que la reacción ocurra solo en muy poco tiempo, normalmente con tiempos de permanencia de 50-1.000 milisegundos. Preferentemente, se debe seleccionar una presión de proceso relativamente baja desde atmosférica hasta manométrica de 175 kPa. La relación en peso de vapor frente a hidrocarburos es preferentemente de 0,1-1,0, más preferentemente de 0,3-0,5. Después de haber alcanzado la temperatura de craqueo, el gas se enfría rápidamente para detener la reacción en un intercambiador de calor de línea de transferencia o dentro de un cabezal de enfriamiento utilizando aceite de refrigeración. El craqueo a vapor da como resultado lenta deposición de coque, una forma de carbón, en las paredes del reactor. La descoquización requiere que la caldera sea aislada del proceso y después un flujo de vapor o una mezcla de vapor/aire sea pasado a través de los serpentines de la caldera. Esto transforma la capa dura de carbón sólido en monóxido de carbono y dióxido de carbono. Una vez ha terminado esta reacción, la caldera vuelve a ponerse en servicio. Los productos producidos por el craqueo a vapor dependen de la composición de la alimentación, de la relación de hidrocarburo frente a vapor y de la temperatura de craqueo, y del tiempo de permanencia en la caldera.

Preferentemente, la pirólisis comprende el calentamiento de la corriente de alimentación de la pirólisis en presencia de vapor a temperatura de 750-900 °C con un tiempo de permanencia de 50-1.000 milisegundos a una presión desde atmosférica a 175 kPa manométrica.

El término "alcano" o "alcanos" se utiliza en el presente documento con su significado establecido y, en consecuencia, describe hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , y que consisten, por lo tanto, completamente en átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; véase, p. ej., IUPAC. Compendio de terminología química, 2ª ed. (1997). El término "alcanos" describe, por consiguiente, alcanos no ramificados ("normal-parafinas" o "n-parafinas" o "n-alcanos") y alcanos ramificados ("iso-parafinas" o "iso-alcanos") pero excluye naftenos (cicloalcanos).

El término "hidrocarburos aromáticos" o "aromáticos" es muy bien conocido en la técnica. En consecuencia, el término "hidrocarburo aromático" se refiere a hidrocarburo conjugado cíclicamente con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura localizada hipotética (p. ej., la estructura de Kekulé). El procedimiento más frecuente para determinar la aromaticidad de un hidrocarburo dado es la observación de diatropicidad en el espectro de RMN de 1H , por ejemplo, la presencia de cambios químicos en el intervalo de 7,2 a 7,3 ppm para protones del anillo de benceno.

Los términos "hidrocarburos nafténicos" o "naftenos" o "cicloalcanos" se utilizan en el presente documento con su significado establecido y describe, por consiguiente, hidrocarburos cíclicos saturados.

El término "olefina" se utiliza en el presente documento con su significado bien definido. En consecuencia, olefina se refiere a un compuesto de hidrocarburo no saturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferentemente, el término "olefinas" se refiere a una mezcla que comprende dos o más de etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno y ciclopentadieno.

El término "GLP" como se utiliza en el presente documento se refiere al acrónimo bien definido para el término "gas licuado del petróleo". GLP consiste generalmente en una mezcla de hidrocarburos C2-C4, es decir, una mezcla de etano, propano y butanos y, dependiendo del origen, también etileno, propileno y butilenos.

Como se utiliza en el presente documento, el término "hidrocarburos C#", en donde "#" es un número entero positivo, pretende describir todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Por otra parte, el término "hidrocarburos C#+" pretende describir todas las moléculas de hidrocarburos que tienen # o más átomos de carbono. En consecuencia, el término "hidrocarburos C9+" pretende describir una mezcla de hidrocarburos con 9 o más átomos de carbono. El término "alcanos C9+" se refiere, por consiguiente, a alcanos con 9 o más átomos de carbono.

Los términos destilado ligero, destilado medio y destilado pesado se utilizan en el presente documento con su significado generalmente aceptado en el sector de los procesos petroquímicos; véase Speight, J. G. (2005) en el lugar citado (*loc. cit.*). En este sentido, cabe señalar que puede haber solapamiento entre diferentes fracciones de destilación debido a la compleja mezcla de compuestos de hidrocarburos comprendidos en la corriente de producto producida por las operaciones de las unidades de refinería o petroquímica y los límites técnicos para el proceso de destilación utilizado para separar las diferentes fracciones. Preferentemente, un "destilado ligero" es un destilado de hidrocarburos obtenido en un proceso de refinería o petroquímico con un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 20-200 °C, más preferentemente de aproximadamente 30-190 °C. El "destilado ligero" está, a menudo, relativamente enriquecido en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático. Preferentemente, un "destilado medio" es un destilado de hidrocarburos obtenido en un proceso de refinería o petroquímico que tienen un intervalo de temperaturas de ebullición de aproximadamente 180-360 °C, más preferentemente de aproximadamente 190-350 °C. El "destilado medio" está relativamente enriquecido en hidrocarburos aromáticos que tienen dos anillos aromáticos. Preferentemente, un "destilado pesado" es un destilado de hidrocarburos obtenido en un proceso de refinería o petroquímico que tiene una temperatura de ebullición de más de 340 °C, más preferentemente de más de 350 °C. El "destilado pesado" está relativamente enriquecido en hidrocarburos que tienen más de 2 anillos aromáticos. En consecuencia, se obtiene un destilado derivado de un proceso de refinería o petroquímico como resultado de una transformación química seguida de un fraccionamiento, p. ej., por destilación o por extracción, que contrasta con una fracción de crudo. En consecuencia, se obtiene un destilado derivado de un proceso de refinería o petroquímico como resultado de una transformación química seguida de un fraccionamiento, p. ej., por destilación o por extracción, que contrasta con una fracción de crudo.

El proceso de la presente invención implica la apertura del anillo aromático, que comprende poner en contacto los hidrocarburos C9+ en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura del anillo aromático en condiciones de apertura del anillo aromático. Las condiciones de proceso útiles en la apertura del anillo aromático, también descritas en el presente documento como "condiciones de apertura del anillo aromático", se pueden determinar fácilmente por la persona experta en la técnica; véanse, p. ej., los documentos US3256176, US4789457 y US 7.513.988.

El término "apertura del anillo aromático" se utiliza en el presente documento en su sentido generalmente aceptado y puede definirse, por ello, como un proceso para transformar una alimentación de hidrocarburos que esté relativamente enriquecida en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados, como los hidrocarburos C9+, para producir una corriente de producto que comprende un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en BTX (gasolina derivada de ARO) y, preferentemente, GLP. Tal proceso de apertura del anillo aromático (proceso ARO) se describe, por ejemplo, en los documentos US3256176 y US4789457. Estos procesos pueden comprender bien un solo reactor catalítico de lecho fijo o dos reactores de este tipo en serie, junto con una o más unidades de fraccionamiento para separar los productos deseados del material no transformado y también pueden incorporar la capacidad de reciclar material no transformado a uno o ambos reactores. Los reactores pueden ser operados a una temperatura de 200-600 °C, preferentemente, 300-400 °C, una presión de 3-35 MPa, preferentemente, 5 a 20 MPa junto con 5-20 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos), en donde dicho hidrógeno puede fluir en equicorriente con la materia prima de hidrocarburos o en contracorriente con la dirección del flujo de la materia prima de hidrocarburos, en presencia de un catalizador funcional dual activo tanto para la hidrogenación-deshidrogenación como para la escisión del anillo, en donde se pueden realizar dicha saturación del anillo aromático y la escisión del anillo. Los catalizadores utilizados en dichos procesos comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal, o de sulfuro del metal, soportado sobre un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. En este sentido, cabe señalar que el término "soportado sobre", tal como se utiliza en el presente documento, incluye cualquier forma convencional de proporcionar un catalizador que combine uno o más elementos con un soporte catalítico. Adaptando bien solo o en combinación la composición del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, el proceso se puede dirigir hacia la saturación completa y la escisión posterior de todos los anillos o hacia mantener un anillo aromático insaturado y la escisión posterior de todos los anillos excepto uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina-ARO") que está relativamente enriquecida en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático y/o nafténico. En el contexto de la presente invención, se prefiere utilizar un proceso de apertura del anillo aromático que se optimice para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y, así, producir un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático o nafténico.

Un proceso de apertura del anillo aromático (proceso de ARO) adicional se describe en el documento US 7.513.988. En consecuencia, el proceso ARO puede comprender la saturación del anillo aromático a una temperatura de 100-500 °C, preferentemente de 200-500 °C, más preferentemente de 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa junto con 1-30 % en peso, preferentemente, 5-30 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrogenación de aromáticos y de una escisión del anillo a una temperatura de 200-600 °C, preferentemente de 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa junto con 1-20 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de escisión del anillo, en donde dichas saturación del anillo aromático y escisión del anillo se pueden realizar en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación de aromáticos puede ser un catalizador convencional de hidrogenación/hidrotratamiento tal como un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo en un soporte refractario, típicamente alúmina. El catalizador de escisión del anillo comprende un componente de un metal, de

transición, o el sulfuro del metal, y un soporte, comprendiendo el catalizador, preferentemente, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal, o sulfuro de metal, soportado sobre un sólido ácido como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. En este sentido, cabe señalar que el término "soportado sobre", como se utiliza en el presente documento, incluye cualquier forma convencional de proporcionar un catalizador que combine uno o más elementos con un soporte catalizador. Adaptando uno solo o en combinación con la composición del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, el proceso se puede dirigir hacia la saturación completa y posterior escisión de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y posterior escisión de todos los anillos excepto uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que está relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, se prefiere utilizar un proceso de apertura del anillo aromático que es optimizado para mantener un anillo aromático intacto y, así, producir un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tengan un anillo aromático.

Preferentemente, la apertura del anillo aromático comprende poner en contacto los hidrocarburos C9+ en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura del anillo aromático en condiciones de apertura del anillo aromático, en donde el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un componente de un metal, de transición, o el sulfuro del metal, y un soporte que, preferentemente, comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal o sulfuro de metal soportado sobre un sólido ácido, seleccionado, preferentemente, del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas, y en donde las condiciones de apertura del anillo aromático comprenden una temperatura de 100-600 °C y una presión de 1-12 MPa. Preferentemente, las condiciones de apertura del anillo aromático comprenden además la presencia y la presencia de 5-30 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos).

Preferentemente, el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación de aromáticos que comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo sobre un soporte refractario, preferentemente alúmina; y un catalizador de escisión del anillo que comprende un componente de un metal, de transición, o el sulfuro del metal, y un soporte que comprende, preferentemente, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal, o de sulfuro del metal, soportado en un sólido ácido seleccionado, preferentemente, del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas, y en donde las condiciones de hidrogenación de aromáticos comprenden una temperatura de 100-500 °C, preferentemente de 200-500 °C, más preferentemente de 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de 1-30 % en peso, preferentemente de 5-30 % en peso, de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos) y en donde la escisión del anillo comprende una temperatura de 200-600 °C, preferentemente de 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de 1-20 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos).

El proceso de la presente invención implica la recuperación de BTX a partir de una corriente mezcla de hidrocarburos que comprende hidrocarburos aromáticos, tales como gasolina de pirólisis. Se pueden utilizar todos los medios convencionales para separar BTX de una corriente mezcla de hidrocarburos para recuperar el BTX. Uno de dichos medios adecuados para la recuperación de BTX implica la extracción convencional con disolvente. La gasolina de pirólisis y el destilado ligero pueden ser sometidos a "tratamiento de la gasolina" antes de la extracción con disolvente. Como se utiliza en el presente documento, el término "tratamiento de la gasolina" o "hidrotratamiento de la gasolina" se refiere a un proceso en donde una corriente de alimentación de hidrocarburos insaturados y enriquecida en aromáticos, tal como la gasolina de pirólisis, es selectivamente hidrotratada de manera que los dobles enlaces carbono-carbono de las olefinas y di-olefinas comprendidas en dicha corriente de alimentación se hidrogenen; véase también el documento US 3.556.983. Convencionalmente, una unidad de tratamiento de gasolina puede incluir una primera fase de proceso para mejorar la estabilidad de la corriente de hidrocarburos enriquecida en aromáticos hidrogenando selectivamente diolefinas y compuestos alqueno, haciéndolos así adecuados para su posterior procesamiento en una segunda etapa. La primera etapa de la reacción de hidrogenación se lleva a cabo utilizando un catalizador de hidrogenación que comprende normalmente Ni y/o Pd, con o sin aceleradores, soportado sobre alúmina en un reactor de lecho fijo. La primera etapa de la hidrogenación se realiza normalmente en la fase líquida que comprende una temperatura de entrada del proceso de 200 °C o menos, preferentemente de 30-100 °C. En una segunda etapa, la primera etapa hidrotratada de la corriente de hidrocarburos enriquecida en hidrocarburos puede ser procesada adicionalmente para preparar una materia prima adecuada para la recuperación de aromáticos mediante la hidrogenación selectiva de las olefinas y la eliminación de azufre a través de hidrodesulfuración. En la segunda etapa de la hidrogenación se utiliza normalmente un catalizador de hidrogenación que comprende elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, Mo, Co, W y Pt, con o sin aceleradores, soportado sobre alúmina en un reactor de lecho fijo, en donde el catalizador está en forma de sulfuro. Las condiciones de proceso comprenden, generalmente, una temperatura de proceso de 200-400 °C, preferentemente de 250-350 °C y una presión manométrica de 1-3,5 MPa, preferentemente 2-3,5 MPa. El producto enriquecido en aromáticos producido por la GTU se somete después a recuperación de BTX utilizando la extracción convencional del disolvente. En el caso de que la mezcla de hidrocarburos enriquecida en aromáticos que va a someterse al tratamiento de gasolina sea baja en diolefinas y compuestos alqueno, la corriente de hidrocarburos enriquecida en aromáticos puede someterse directamente a la segunda etapa de hidrogenación o incluso directamente sometida a extracción de aromáticos. Preferentemente, la unidad de tratamiento de la gasolina es una unidad de hidrocrackeo

como se describe en el presente documento más adelante que es adecuada para transformar una corriente de alimentación que esté enriquecida en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático en el BTX purificado.

El producto producido en el proceso de la presente invención es BTX. El término "BTX" usado en el presente documento se refiere a una mezcla de benceno, tolueno y xilenos. Preferentemente, el producto producido en el proceso de la presente invención comprende adicionales hidrocarburos aromáticos útiles tales como etilbenceno. Por consiguiente, la presente invención proporciona, preferentemente, un proceso para producir una mezcla de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno ("BTXE"). El producto producido puede ser una mezcla física de los diferentes hidrocarburos aromáticos o puede someterse directamente a una separación adicional, p. ej., por destilación, para proporcionar corriente de productos purificados diferentes. Dicha corriente de productos purificados puede incluir una corriente del producto benceno, una corriente del producto tolueno, una corriente del producto xileno y/o una corriente del producto etilbenceno. Un producto petroquímico adicional que se produce, preferentemente, por el proceso de la presente invención incluye olefinas, preferentemente, olefinas C2-C4.

Preferentemente, la apertura del anillo aromático produce además destilado ligero y en donde el BTX se recupera de dicho destilado ligero. Preferentemente, el BTX producido por la apertura del anillo aromático está comprendido en el destilado ligero. En esta realización, el BTX comprendido en el destilado ligero se separa de los otros hidrocarburos comprendidos en dicho destilado ligero por la recuperación de BTX.

Preferentemente, el BTX se recupera de la gasolina de pirólisis y/o del destilado ligero sometiendo dicha gasolina de pirólisis y/o el destilado ligero a hidrocrqueo. Al seleccionar el hidrocrqueo para la recuperación de BTX, se puede mejorar el rendimiento de BTX del proceso de la presente invención ya que los hidrocarburos monoaromáticos distintos de BTX se pueden transformar en BTX mediante hidrocrqueo.

Preferentemente, la gasolina de pirólisis es hidrotratada antes de someterse a hidrocrqueo para saturar todas las olefinas y diolefinas. Eliminando las olefinas y diolefinas en la gasolina de pirólisis, se puede controlar mejor la exoterma durante el hidrocrqueo, mejorando de ese modo la operabilidad. Más preferentemente, las olefinas y las diolefinas se separan de la gasolina de pirólisis utilizando procedimientos convencionales como los descritos en los documentos US 7.019.188 y WO 01/59033 A1. Preferentemente, las olefinas y diolefinas, que se separaron de la gasolina de pirólisis, se someten a aromatización, mejorando de ese modo el rendimiento BTX del proceso de la presente invención.

El proceso de la presente invención puede implicar el hidrocrqueo, que comprende poner en contacto la gasolina de pirólisis y, preferentemente, el destilado ligero en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrqueo en condiciones de hidrocrqueo. Las condiciones de proceso del hidrocrqueo útil, también descritas en el presente documento como "condiciones de hidrocrqueo", pueden determinarse fácilmente por la persona experta en la técnica; véase Alfke y col. (2007) *loc. cit.* Preferentemente, la gasolina de pirólisis es sometida a un hidrotratamiento de la gasolina como se ha descrito anteriormente en el presente documento antes de someter a hidrocrqueo. Preferentemente, los hidrocarburos C9+ comprendidos en la corriente del producto hidrocrqueado se reciclan para abrir el anillo aromático.

El término "hidrocrqueo" se utiliza en el presente documento en su sentido generalmente aceptado y, por ello, puede ser definido como un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de una elevada presión parcial de hidrógeno; véase p. ej. Alfke y col. (2007) *loc. cit.* Los productos de este proceso son hidrocarburos saturados y, dependiendo de las condiciones de reacción tales como temperatura, presión y velocidad espacial y actividad del catalizador, hidrocarburos aromáticos que incluyen BTX. Las condiciones de proceso usadas para el hidrocrqueo incluyen, generalmente, una temperatura de proceso de 200-600 °C, presiones elevadas de 0,2-20 MPa, velocidades espaciales entre 0,1-20 h⁻¹. Las reacciones de hidrocrqueo prosiguen mediante un mecanismo bifuncional que requiere una función ácida, que prevé el craqueo y la isomerización y que proporciona la ruptura y/o reordenación de los enlaces carbono-carbono comprendidos en los compuestos hidrocarbonados comprendidos en la alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos catalizadores utilizados para el proceso de hidrocrqueo se forman combinando varios metales de transición, o sulfuros metálicos, con el soporte sólido como alúmina, sílice, alúmina-sílice, magnesia y zeolitas.

Preferentemente, el BTX se recupera de la gasolina de pirólisis y/o del destilado ligero sometiendo dicha gasolina de pirólisis y/o destilado ligero a hidrocrqueo de la gasolina. Como se utiliza en el presente documento, el término "hidrocrqueo de gasolina" o "GHC" se refiere a un proceso de hidrocrqueo que es particularmente adecuado para transformar en GLP y BTX una alimentación compleja de hidrocarburos que está relativamente enriquecida en compuestos de hidrocarburos aromáticos, como la gasolina de pirólisis, en donde dicho proceso está optimizado para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación del GHC, pero eliminar la mayor parte de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. En consecuencia, el producto principal producido por hidrocrqueo de la gasolina es BTX y el proceso se puede optimizar proporcionando BTX de calidad química. Preferentemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocrqueo de la gasolina comprende además destilado ligero. Más preferentemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocrqueo de la gasolina no comprende, preferentemente, más de un 1 % en peso de hidrocarburos que tengan más de un anillo aromático. Preferentemente, las condiciones de hidrocrqueo de la gasolina incluyen una temperatura de 300-580 °C, más preferentemente de 400-580 °C e incluso más preferentemente de 430-530 °C. Las

temperaturas más bajas deben evitarse ya que la hidrogenación del anillo aromático se vuelve favorable, a menos que se emplee un catalizador de hidrocrackeo específicamente adaptado. Por ejemplo, en el caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduzca la actividad de hidrogenación del catalizador, como estaño, plomo o bismuto, se pueden seleccionar temperaturas más bajas para el hidrocrackeo de la gasolina; véase, p. ej., los documentos WO 02/44306 A1 y WO 2007/055488. En caso de que la temperatura de reacción sea demasiado alta, el rendimiento de GLPs (especialmente propano y butanos) disminuye y el rendimiento de metano aumenta. Como la actividad del catalizador puede disminuir durante la durabilidad del catalizador, es ventajoso aumentar la temperatura del reactor gradualmente por encima de la durabilidad del catalizador para mantener la velocidad de transformación por hidrocrackeo. Esto significa que la temperatura óptima al inicio de un ciclo de funcionamiento, preferentemente, se encuentra en el extremo inferior del intervalo de temperaturas de hidrocrackeo. La temperatura óptima del reactor aumentará a medida que el catalizador se desactiva de manera que al final de un ciclo (poco antes de que el catalizador sea sustituido o regenerado) la temperatura se selecciona, preferentemente, en el extremo superior del intervalo de temperaturas de hidrocrackeo.

Preferentemente, el hidrocrackeo de la gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se realiza a una presión manométrica de 0,3-5 MPa, más preferentemente a una presión manométrica de 0,6-3 MPa, en particular, preferentemente, a una presión manométrica de 1-2 MPa y, lo más preferentemente, a una presión manométrica de 1,2-1,6 MPa. Aumentando la presión del reactor, puede aumentarse la transformación de los no aromáticos C5+, pero esto aumenta también el rendimiento del metano y la hidrogenación de anillos aromáticos a las especies de ciclohexano que se pueden craquear a las especies del GLP. Esto da como resultado una reducción del rendimiento aromático a medida que aumenta la presión y, como algún ciclohexano y su isómero metilciclopentano, no están completamente hidrocrackeados, existe un óptimo en la pureza del benceno resultante a una presión de 1,2-1,6 MPa.

Preferentemente, el hidrocrackeo de la gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se realiza a una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV, en inglés) de 0,1-20 h⁻¹, más preferentemente a una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-15 h⁻¹ y, lo más preferentemente, a una velocidad espacial horaria en peso de 0,4-10 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial es demasiado alta, no todos los componentes de parafina con ebullición conjunta con el BTX son hidrocrackeados, por lo que no será posible obtener la especificación BTX mediante destilación simple del producto del reactor. A una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento del metano se eleva a expensas de propano y butano. Al seleccionar la óptima velocidad espacial horaria en peso, se encontró sorprendentemente que la reacción suficientemente completa en las calderas conjuntas de benceno se consigue para producir BTX de especificación sin necesidad de un reciclado del líquido.

Preferentemente, el hidrocrackeo comprende poner en contacto la gasolina de pirólisis y, preferentemente, el destilado ligero en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrackeo en condiciones de hidrocrackeo, en donde el catalizador de hidrocrackeo comprende 0,1-1 % en peso de metal de hidrogenación respecto al peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO₂) frente a alúmina (Al₂O₃) de 5-200 y en donde las condiciones de hidrocrackeo comprenden una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 300-5.000 kPa y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹. El metal de hidrogenación, preferentemente, es al menos un elemento seleccionado del grupo 10 de la tabla periódica de los Elementos, lo más preferentemente Pt. La zeolita es, preferentemente, MFI. Preferentemente, se utiliza una temperatura de 420-550 °C, una presión manométrica de 600-3.000 kPa y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-15 h⁻¹ y, más preferentemente, una temperatura de 430-530 °C, una presión manométrica de 1.000-2.000 kPa y una velocidad espacial horaria en peso de 0,4-10 h⁻¹.

Una de las ventajas de seleccionar este catalizador de hidrocrackeo específico, tal como se describe en el presente documento anteriormente, es que no es necesaria la desulfuración de la alimentación para el hidrocrackeo.

En consecuencia, las condiciones preferidas del hidrocrackeo de la gasolina incluyen, por ello, una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 0,3-5 MPa y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-20 h⁻¹. Las condiciones más preferidas del hidrocrackeo de la gasolina incluyen una temperatura de 420-550 °C, una presión manométrica de 0,6-3 MPa y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-15 h⁻¹. Particularmente, las condiciones preferidas del hidrocrackeo de la gasolina incluyen una temperatura de 430-530 °C, una presión manométrica de 1-2 MPa y una velocidad espacial horaria en peso de 0,4-10 h⁻¹.

Preferentemente, la apertura del anillo aromático y, preferentemente, el hidrocrackeo producen además GLP y en donde dicho GLP es sometido a aromatización para producir BTX.

El proceso de la presente invención implica la aromatización, que comprende poner en contacto el GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización. Las condiciones de proceso útiles para la aromatización, también descritas en el presente documento como "condiciones de aromatización", pueden ser fácilmente determinadas por la persona experta en la técnica; véase *Encyclopaedia of Hydrocarbons* (2006) Vol. II, Capítulo 10.6, p. 591-614.

Al someter a aromatización parte o todo el GLP producido por el hidrocrackeo, se puede mejorar el rendimiento de aromáticos del proceso integrado. Además de ello, el hidrógeno es producido por dicha aromatización, que se puede

utilizar como alimentación para los procesos que consumen hidrógeno tales como la apertura del anillo aromático y/o la recuperación de los aromáticos.

El término "aromatización" se utiliza en el presente documento en su sentido generalmente aceptado y, por ello, puede definirse como un proceso para transformar hidrocarburos alifáticos en hidrocarburos aromáticos. Hay muchas tecnologías de aromatización descritas en la técnica anterior utilizando hidrocarburos alifáticos C3-C8 como materia prima; véanse, p. ej., los documentos US 4.056.575; US 4.157.356; US 4.180.689; Micropor. Mesopor. Mater 21, 439; WO 2004/013095 A2 y WO 2005/08515 A1. En consecuencia, el catalizador de aromatización puede comprender una zeolita, seleccionada, preferentemente, del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L y puede comprender además uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt. En caso de que la alimentación comprenda principalmente hidrocarburos alifáticos C3-C5, se prefiere una zeolita ácida. Como se utiliza en el presente documento, el término "zeolita ácida" se refiere a una zeolita en su forma protónica predeterminada. En el caso de que la alimentación comprenda principalmente hidrocarburos C6-C8, se prefiere una zeolita no ácida. Como se utiliza en el presente documento, el término "zeolita no ácida" se refiere a una zeolita de intercambio básico, preferentemente, con un metal alcalino o metales alcalinotérreos tales como cesio, potasio, sodio, rubidio, bario, calcio, magnesio y mezclas de los mismos, para reducir la acidez. El intercambio básico puede ocurrir durante la síntesis de la zeolita con un metal alcalino o metal alcalinotérreo que es añadido como componente de la mezcla de la reacción o puede ocurrir con una zeolita cristalina antes o después de la deposición de un metal noble. La zeolita es de intercambio básico en la medida en que la mayoría o todos los cationes asociados con el aluminio son metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Un ejemplo de una relación molar base monovalente:aluminio en la zeolita después del intercambio de base es al menos aproximadamente 0,9. Preferentemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en HZSM-5 (en donde HZSM-5 describe ZSM-5 en su forma protónica), Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5 y Pt/GeHZSM-5. Las condiciones de aromatización pueden comprender una temperatura de 400-600 °C, preferentemente 450-550 °C, más preferentemente 480-520 °C y una presión manométrica de 100-1.000 kPa, preferentemente 200-500 kPa, y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹, preferentemente de 0,4-4 h⁻¹.

Preferentemente, la aromatización comprende poner en contacto el GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en donde el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que comprende, opcionalmente, además, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt y en donde las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 400-600 °C, preferentemente de 450-550 °C, más preferentemente de 480-520 °C y una presión manométrica de 100-1.000 kPa, preferentemente de 200-500 kPa, y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹, preferentemente de 0,4-4 h⁻¹.

La pirólisis produce además GLP y en donde dicho GLP producido por pirólisis se somete a aromatización para producir BTX.

Preferentemente, sólo parte del GLP producido en el proceso de la presente invención (p. ej., producido por uno o más seleccionados del grupo que consiste en la apertura del anillo aromático, hidrocrackeo y pirólisis) se somete a la aromatización para producir BTX. La parte del GLP que no se somete a aromatización se podrá someter a síntesis de olefinas, p. ej., sometiéndose a pirólisis o, preferentemente, a deshidrogenación.

Preferentemente, propileno y/o butilenos se separan del GLP producido por pirólisis antes de someterse a la aromatización.

Los medios y procedimientos para separar propilenos y/o butilenos de las corrientes mixtas de hidrocarburos C2-C4 son bien conocidos en la técnica y pueden implicar destilación y/o extracción; véase la Encyclopedia of Industrial Chemistry de Ullmann, Vol. 6, Capítulo "Butadieno", 388-390 y Vol. 13, Capítulo "Etileno", pág. 512.

Preferentemente, algunos o todos los hidrocarburos C2 se separan del GLP producido en el proceso de la presente invención antes de someter dicho GLP a aromatización.

Algunas o todas las parafinas C2-C4 pueden ser recicladas a la pirólisis o a la aromatización. Al cambiar la proporción de parafinas C2-C4 se pueden reciclar a la pirólisis o a la aromatización y puede adecuarse el rendimiento de los aromáticos y el rendimiento de las olefinas del proceso de la presente invención, lo que mejora el balance global de hidrógeno del proceso global.

Preferentemente, el GLP producido por hidrocrackeo y apertura del anillo aromático se somete a una primera aromatización que es optimizada hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos. Preferentemente, dicha primera aromatización comprende, preferentemente, las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 450-550 °C, preferentemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa, preferentemente de 200-500 kPa, y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-7 h⁻¹, preferentemente de 0,4-2 h⁻¹.

Preferentemente, el GLP producido por pirólisis es sometido a una segunda aromatización que es optimizada hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos. Preferentemente, dicha segunda aromatización comprende, preferentemente, las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C,

preferentemente 450-550 °C, más preferentemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa, preferentemente de 200-700 kPa, y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1-20 h⁻¹, preferentemente de 2-4 h⁻¹.

Se encontró que el producto de hidrocarburos aromáticos elaborado a partir de alimentaciones olefinicas puede comprender menos benceno y más xilenos y aromáticos C9+ que el producto líquido resultante de las alimentaciones parafínicas. Se puede observar un efecto similar cuando se aumenta la presión del proceso. Se encontró que las alimentaciones de aromatización de olefinas son adecuadas para la operación de mayor presión en comparación con un proceso de aromatización utilizando alimentaciones de hidrocarburos parafínicos, que da como resultado una mayor transformación. Con respecto a la alimentación parafínica y al proceso de baja presión, el efecto perjudicial de la presión sobre la selectividad de los compuestos aromáticos puede compensarse con selectividades mejoradas de los aromáticos de alimentaciones de aromatización de olefinas.

Preferentemente, uno o más del grupo que consiste en pirólisis, hidrocrackeo y apertura del anillo aromático y, opcionalmente, la aromatización producen, además, metano y en donde dicho metano se utiliza como gas combustible para proporcionar calor de proceso. Preferentemente, dicho gas combustible puede utilizarse para proporcionar calor de proceso a la pirólisis, hidrocrackeo, apertura del anillo aromático y/o aromatización.

Preferentemente, la pirólisis y/o la aromatización producen además hidrógeno y en donde dicho hidrógeno se utiliza en el hidrocrackeo y/o apertura del anillo aromático.

Un esquema representativo del flujo del proceso que ilustra realizaciones particulares para llevar a cabo el proceso de la presente invención se describe en las Figuras 2-3, mientras que la Figura 1 describe una realización fuera del alcance de la invención. Debe entenderse que las Figuras 2-3 presentan una ilustración de la invención y/o los principios implicados.

En el presente documento se divulga una instalación de proceso adecuada para realizar el proceso de la invención. Esta instalación de proceso y el proceso tal como se realiza en dicha instalación de proceso se presentan particularmente en las figuras 1-3 (Fig. 1-3).

Por consiguiente, en el presente documento se divulga una instalación de proceso para producir BTX que comprende una unidad (2) de pirólisis que comprende una entrada para una corriente de alimentación (1) de la pirólisis y una salida (5) para la gasolina de pirólisis y una salida (6) para hidrocarburos C9+; una unidad (8) de apertura del anillo aromático que comprende una entrada para hidrocarburos C9+ (6) y una salida (12) para BTX; y

una unidad (7) de recuperación de BTX que comprende una entrada para la gasolina de pirólisis (5) y una salida (12) para BTX.

Este aspecto de la presente divulgación se presenta en la figura 1 (Fig. 1).

Como se utiliza en el presente documento, el término "una entrada para X" o "una salida de X", en donde "X" es una fracción de hidrocarburos dada o similar se refiere a una entrada o salida para una corriente que comprende dicha fracción de hidrocarburos o similares. En caso de una salida para X está directamente conectada a una unidad de refinería aguas abajo que comprende una entrada para X, dicha conexión directa puede comprender otras unidades tales como intercambiadores de calor, unidades de separación y/o purificación para eliminar compuestos no deseados comprendidos en dicha corriente y similares.

Si, en el contexto de la presente invención, una unidad es alimentada con más de una corriente de alimentación, dichas corrientes de alimentación se pueden combinar para formar una sola entrada en la unidad o se pueden formar entradas separadas a la unidad.

La unidad (8) de apertura del anillo aromático tiene, preferentemente, además, una salida (9) para el destilado ligero que es alimentado a la unidad (7) de recuperación de BTX. El BTX producido en la unidad (8) de apertura del anillo aromático puede separarse del destilado ligero para formar una salida (12) para BTX. Preferentemente, el BTX producido en la unidad (8) de apertura del anillo aromático está comprendido en el destilado ligero (9) y se separa de dicho destilado ligero en la unidad (7) de recuperación de BTX.

La unidad (2) de pirólisis tiene, preferentemente, además, una salida para gas combustible (3) y/o una salida para GLP (4). Preferentemente, la unidad (2) de pirólisis tiene además una salida (14) para etileno y/o una salida (15) para butadieno. Preferentemente, la unidad (2) de pirólisis tiene, además, una salida para hidrógeno que se alimenta a la apertura del anillo aromático (29) y/o una salida para hidrógeno que es alimentado a la recuperación de BTX (18). La unidad (8) de apertura del anillo aromático tiene, preferentemente, además, una salida (27) para gas combustible y/o una salida (13) para GLP. La unidad (7) de recuperación de BTX se compone, además, preferentemente de una salida (25) para gas combustible y/o una salida (10) para GLP.

Preferentemente, el proceso de la presente invención comprende además una unidad (17) de aromatización que comprende una entrada para GLP (4) y una salida para BTX producida por la aromatización (21).

Este aspecto de la presente invención se presenta en la figura 2 (Fig. 2).

5 El GLP alimentado a la unidad (17) de aromatización es producido, preferentemente, por la unidad (2) de pirólisis, pero también puede ser producido por otras unidades como la unidad (8) de apertura del anillo aromático y/o la unidad (7) de recuperación de BTX. La unidad (17) de aromatización comprende, preferentemente, además una salida para gas combustible (16) y/o una salida para GLP (22). Preferentemente, la unidad (17) de aromatización comprende además una salida para el hidrógeno que es alimentado a la unidad (20) de apertura del anillo aromático y/o una salida para el hidrógeno que es alimentado a la unidad (19) de recuperación de BTX.

10 Preferentemente, el proceso de instalación de la presente invención comprende adicionalmente una segunda unidad (23) de aromatización además de la primera unidad (17) de aromatización, en donde dicha segunda unidad (23) de aromatización comprende una entrada para GLP producida por la unidad de apertura del anillo aromático (13) y/o para el GLP producido por la unidad de recuperación de BTX (10) y una salida para el BTX producida por la segunda unidad de aromatización (26).

Este aspecto de la presente invención se presenta en la figura 3 (Fig. 3).

15 La segunda unidad (23) de aromatización comprende, preferentemente, además una entrada para GLP producido por la primera unidad (22) de aromatización. La segunda unidad (23) de aromatización comprende, preferentemente, además una salida (24) para gas combustible y/o una salida (33) para GLP que se recicla, preferentemente, a dicha segunda unidad (23) de aromatización. Además, la segunda unidad (23) de aromatización comprende, preferentemente, además una salida (28) para el hidrógeno. Este hidrógeno producido por la segunda unidad (23) de aromatización se alimenta, preferentemente, a la unidad (8) de apertura del anillo aromático a través de la línea (31) y/o a la unidad (7) de recuperación de BTX a través de la línea (32). La primera unidad (17) de aromatización y/o la segunda unidad (23) de aromatización pueden producir además hidrocarburos C9+, como se ilustra mediante la salida (30). Dichos hidrocarburos C9+ son alimentados, preferentemente, a la apertura del anillo aromático (8).

Las siguientes referencias numéricas se utilizan en las Figuras 1-3:

- | | | |
|----|----|---|
| 25 | 1 | corriente de alimentación de la pirólisis |
| | 2 | unidad de pirólisis |
| | 3 | gas combustible producido por la pirólisis |
| | 4 | GLP producido por la pirólisis |
| | 5 | gasolina de pirólisis |
| 30 | 6 | hidrocarburos C9+ producidos por pirólisis |
| | 7 | unidad de recuperación de BTX |
| | 8 | unidad de apertura del anillo aromático |
| | 9 | destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático |
| | 10 | GLP producido por la recuperación de BTX |
| 35 | 11 | BTX producido por la recuperación de BTX |
| | 12 | BTX producido por la apertura del anillo aromático |
| | 13 | GLP producido por la apertura del anillo aromático |
| | 14 | etileno producido por pirólisis |
| | 15 | butadieno |
| 40 | 16 | gas combustible producido por la (primera) aromatización |
| | 17 | unidad (primera) de aromatización |
| | 18 | hidrógeno producido por pirólisis que es alimentado a la recuperación de BTX |
| | 19 | hidrógeno producido por la (primera) aromatización que es alimentado a la recuperación de BTX |
| | 20 | hidrógeno producido por la (primera) aromatización que es alimentado a la apertura del anillo aromático |

- 21 BTX producido por la (primero) aromatización
- 22 GLP producido por la primera aromatización
- 23 segunda unidad de aromatización
- 24 gas combustible producido por la segunda aromatización
- 5 25 gas combustible producido por la recuperación de BTX
- 26 BTX producido por la segunda aromatización
- 27 gas combustible producido por la apertura del anillo aromático
- 28 hidrógeno producido por la segunda aromatización
- 29 hidrógeno producido por pirólisis que es alimentado a la apertura del anillo aromático
- 10 30 hidrocarburos C9+ producidos por la (primera) aromatización
- 31 hidrógeno producido por la segunda aromatización que es alimentado a la apertura del anillo aromático
- 32 hidrógeno producido por la segunda aromatización que es alimentado a la recuperación de BTX
- 33 GLP producido por la segunda aromatización

15 Se observa que la invención se refiere a todas las posibles combinaciones de características descritas en el presente documento, particularmente características citadas en las reivindicaciones.

Se observa además que el término "que comprende" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se entiende que una descripción de un producto que comprende ciertos componentes también divulga un producto que consiste en estos componentes. De forma similar, debe entenderse también que una descripción de un proceso que comprende ciertas etapas también revela un proceso que consiste en estas etapas.

20 La presente invención se describirá ahora con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1 (comparativo)

25 Los datos experimentales proporcionados en el presente documento se obtuvieron por modelado del diagrama de flujo en Aspen Plus. Las cinéticas de craqueo a vapor se tuvieron en cuenta rigurosamente (software para cálculos de pizarras de productos del craqueador a vapor). Se aplicaron las siguientes condiciones de la caldera del craqueador a vapor: calderas de etano y propano: COT (temperatura de salida del serpentín) = 845 °C y relación vapor-aceite = 0,37, calderas de C4 y calderas de líquido: temperatura de salida del serpentín = 820 °C y relación vapor-aceite = 0,37.

30 Para la sección de recuperación de aromáticos se ha utilizado un esquema de reacción en el que los alquilbencenos son transformados en BTX y GLP, las especies nafténicas que se deshidrogenan en compuestos monoaromáticos y parafínicos se transformaron en GLP.

En el Ejemplo 1, el nafta Virgen Ligero se envía al craqueador a vapor que funciona en las condiciones anteriormente mencionadas y la gasolina de pirólisis generada por esa unidad es mejorada además en la sección de recuperación de aromáticos. Los resultados se proporcionan en la tabla 1 como se indica en el presente documento a continuación.

35 Los productos que se generan se dividen en productos petroquímicos (olefinas y BTXE, que es un acrónimo de BTX + etilbenceno) y otros productos (hidrógeno, metano y fracciones pesadas que comprenden C9 y compuestos aromáticos más pesados). El hidrógeno generado por el craqueador del vapor (unidad que produce hidrógeno) se puede utilizar posteriormente en las unidades que consumen hidrógeno (unidad del tratamiento de gasolina de pirólisis (pygas)).

40 Para el Ejemplo 1, el rendimiento de BTXE es el 12 % en peso de la alimentación total.

Ejemplo 2 (comparativo)

El Ejemplo 2 es idéntico al Ejemplo 1, excepto por lo siguiente:

45 La fracción C9+ generada por el craqueador del vapor se somete a la apertura del anillo aromático que se hace funcionar en condiciones de proceso para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la unidad de apertura del anillo aromático es tratado adicionalmente en una unidad de GHC para producir BTX (producto) y GLP (co-producto). Los resultados se proporcionan en la tabla 1 como se indica en el presente documento a continuación.

Para el Ejemplo 2 el rendimiento de BTXE es de 13,5 % en peso de la alimentación total.

Ejemplo 3 (comparativo)

El Ejemplo 3 es idéntico al Ejemplo 2, excepto por lo siguiente:

- 5 Una corriente del destilado medio procedente de crudo Árabe Ligero se utiliza como materia prima del craqueador a vapor. El uso de una materia prima más pesada y más aromática (26% de aromáticos frente al 5% encontrado en nafta Virgen Ligero) aumenta la producción de BTXE a expensas de un mayor consumo de hidrógeno: mientras que en el Ejemplo 2 la producción y el consumo de hidrógeno están en equilibrio, en el Ejemplo 3 hay una escasez del 2,2 % en peso de la alimentación total. Los rendimientos de los productos con límite de batería se proporcionan en la tabla 1, según se indica a continuación.

- 10 Para el Ejemplo 3 el rendimiento de BTXE es de 24,4 % en peso de la alimentación total.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 es idéntico al Ejemplo 2, excepto por lo siguiente:

- 15 Un proceso de aromatización es tratar los hidrocarburos C3 y C4 (excepto el butadieno) generados por el craqueador a vapor, la unidad de recuperación de aromáticos y la unidad de apertura del anillo aromático. Patrones de diferente rendimiento debido a variaciones en la composición de la materia prima (p. ej., contenido de olefinas) se obtuvieron de la bibliografía y se aplicaron en el modelo para determinar la pizarra de productos con límite de batería (Tabla 1). Se obtiene un aumento notable en el rendimiento de BTXE con un aumento simultáneo de la producción de hidrógeno. En términos generales, hay un superávit de hidrógeno de un 1 % en peso de la alimentación total.

Para el ejemplo 4, el rendimiento de BTXE es de 31,3 % en peso de la alimentación total.

- 20 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 es idéntico al Ejemplo 4, excepto por lo siguiente:

Una corriente del destilado medio procedente del crudo Árabe Ligero se utiliza como materia prima del craqueador a vapor. Esta materia prima es la misma que se utiliza en el Ejemplo 3. En términos generales, hay una escasez de hidrógeno de 1,4 % en peso de la alimentación total.

- 25 Para el Ejemplo 5 el rendimiento de BTXE es de 39,0 % en peso de la alimentación total.

Tabla 1. Pizarras de productos con límites de batería

PRODUCTOS	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación
H ₂ *	1,1%	1,1%	0,9%	2,1%	1,8%
CH ₄	15,6%	15,6%	12,2%	19,4%	27,7%
Etileno	30,3%	30,3%	27,7%	30,3%	0,0%
Etano	3,8%	4,2%	3,9%	8,0%	7,3%
Propileno	17,9%	17,9%	13,8%	0,1%	0,1%
Propano	5,5%	6,7%	7,5%	1,6%	1,8%
1-buteno	1,7%	1,7%	1,5%	0,0%	0,0%
i-buteno	3,4%	3,4%	1,6%	0,0%	0,0%
butadieno	4,8%	4,8%	4,7%	4,8%	4,7%

PRODUCTOS	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación	% en peso de la alimentación
n-butano	0,3%	0,7%	1,7%	0,0%	0,0%
i-butano	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
GASES	84,5%	86,5%	75,6%	66,4%	59,1%
Benceno	8,7%	9,0%	10,7%	13,4%	14,4%
Tolueno	2,8%	3,4%	7,8%	12,1%	14,9%
Xilenos	0,4%	0,9%	4,8%	3,3%	6,6%
EB	0,1%	0,2%	1,2%	2,6%	3,0%
BTXE	12,0%	13,5%	24,4%	31,3%	39,0%
AROMÁTICOS C9	3,5%	0,0%	0,0%	2,3%	1,9%

* Las cantidades de hidrógeno mostradas en la Tabla 1 representan el hidrógeno producido en el sistema y no pizarra de productos con límite de batería. El resultado del balance global de hidrógeno puede encontrarse en cada ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir BTX que comprende:

(a) someter una corriente de alimentación de pirólisis que comprende hidrocarburos para la pirólisis que produce gasolina de pirólisis e hidrocarburos C9+;

5 (b) someter los hidrocarburos C9+ a la apertura del anillo aromático para producir BTX; y

(c) recuperar BTX de la gasolina de pirólisis,

en donde la pirólisis produce además GLP y en donde dicho GLP producido por pirólisis se somete a aromatización para producir BTX.

10 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la apertura del anillo aromático produce además destilado ligero y en donde el BTX se recupera de dicho destilado ligero.

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde BTX se recupera de la gasolina de pirólisis y/o del destilado ligero sometiendo dicha gasolina de pirólisis y/o destilado ligero a hidrocrqueo.

15 4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la apertura del anillo aromático y, preferentemente, el hidrocrqueo producen además GLP y en donde dicho GLP se somete a la aromatización para producir BTX.

5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde propileno y/o butilenos se separan del GLP producido por pirólisis antes de someter a la aromatización.

20 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dicha pirólisis comprende calentar la corriente de alimentación de la pirólisis en presencia de vapor a una temperatura de 750-900 °C con tiempo de permanencia de 50-1.000 milisegundos a una presión desde atmosférica a 175 kPa manométrica.

7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en donde dicho hidrocrqueo comprende poner en contacto la gasolina de pirólisis y, preferentemente, el destilado ligero en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrqueo en condiciones de hidrocrqueo, en donde

25 el catalizador de hidrocrqueo comprende 0,1-1 % en peso de metal de hidrogenación respecto al peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO₂) frente a alúmina (Al₂O₃) de 5-200 y en donde

las condiciones de hidrocrqueo comprenden una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 300-5.000 kPa, y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹.

30 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dicha apertura del anillo aromático comprende poner en contacto los hidrocarburos C9+ en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura del anillo aromático en condiciones de apertura del anillo aromático, en donde el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un componente de un metal, de transición, o el sulfuro del metal, y un soporte, comprendiendo, preferentemente, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal o sulfuro de metal soportado sobre un sólido ácido, seleccionado, preferentemente, del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas, y en donde las condiciones de apertura del anillo aromático comprenden una temperatura de 100-600 °C y una presión de 1-12 MPa.

35 9. El proceso según la reivindicación 8, en donde el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación de aromáticos que comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo sobre un soporte refractario; y un catalizador de escisión del anillo que comprende un componente de un metal, de transición, o el sulfuro del metal, y un soporte, y en donde las condiciones de hidrogenación de aromáticos comprenden una temperatura de 100-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de 1-30 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos) y en donde la escisión del anillo comprende una temperatura de 200-600 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de 1-20 % en peso de hidrógeno (respecto a la materia prima de hidrocarburos).

40 10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la aromatización comprende poner en contacto el GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en donde

45 el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que, opcionalmente, comprende además uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt, y en donde

las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica 100-

1.000 kPa y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹.

11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 4-10, en donde

5 el GLP producido por el hidro craqueo y la apertura del anillo aromático se somete a una primera aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos, en donde dicha primera aromatización comprende, preferentemente, las condiciones de aromatización que comprende una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-7 h⁻¹; y/o en donde

10 el GLP producido por pirólisis se somete a una segunda aromatización que es optimizada hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos, en donde dicha segunda aromatización comprende, preferentemente, las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1-20 h⁻¹.

12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde uno o más del grupo que consiste en pirólisis, hidro craqueo y apertura del anillo aromático, y opcionalmente la aromatización, producen más metano y en donde dicho metano se utiliza como gas combustible para proporcionar calor al proceso.

15 13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la corriente de alimentación de la pirólisis comprende nafta, preferentemente, nafta parafínico o nafta de primera destilación.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la pirólisis y/o la aromatización producen además hidrógeno y en donde dicho hidrógeno se utiliza en el hidro craqueo y/o en la apertura del anillo aromático.

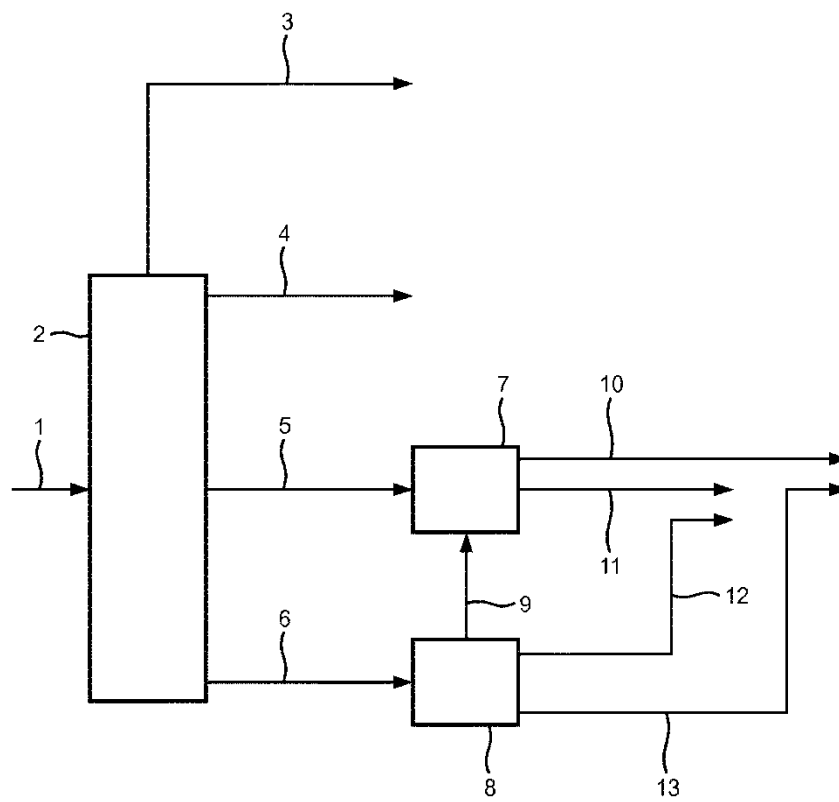


FIG. 1

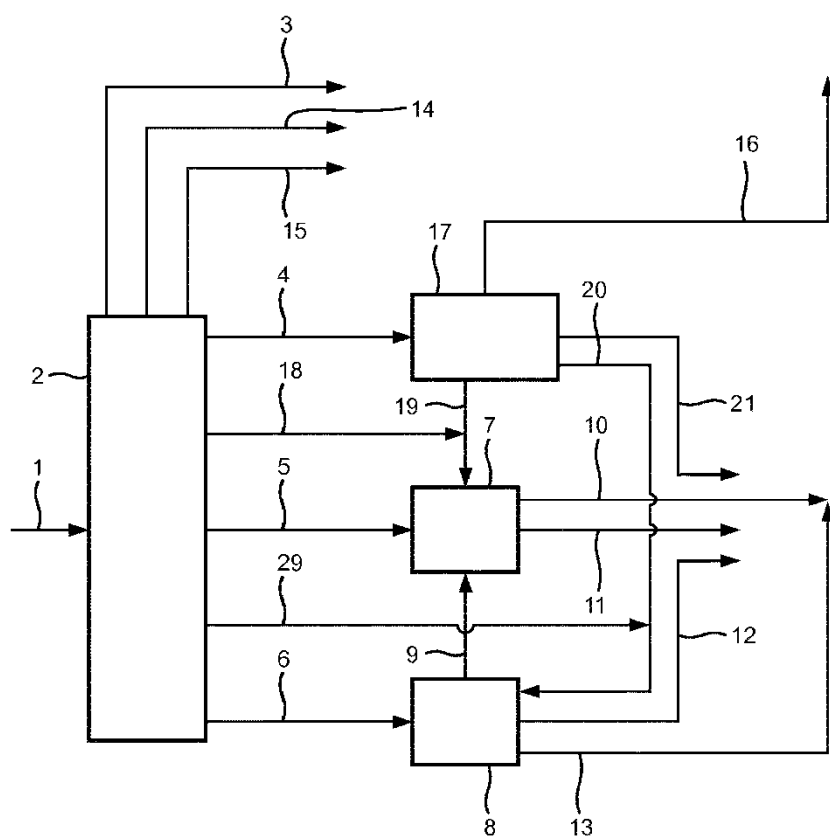


FIG. 2

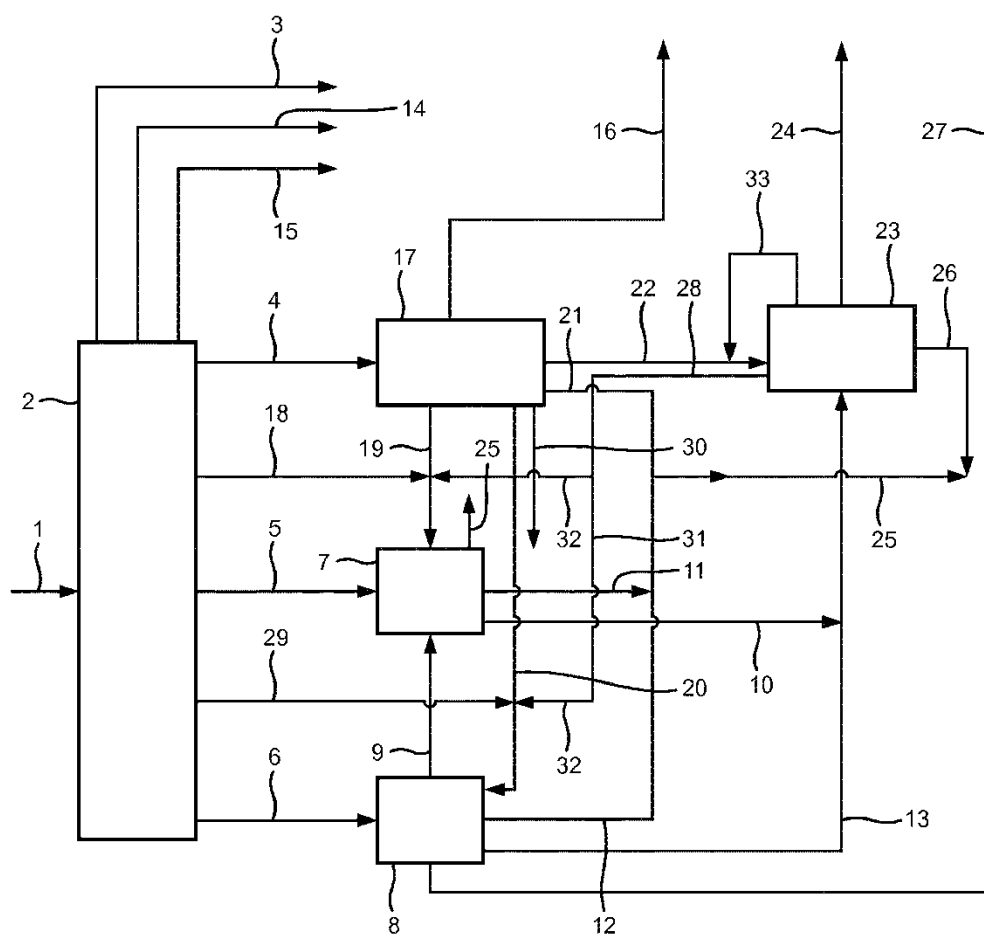


FIG. 3