

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 801**

51 Int. Cl.:

C10G 69/00 (2006.01)

C10G 69/02 (2006.01)

C10G 69/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/EP2014/077256**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14811856 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 3110921**

54 Título: **Proceso para producir BTX a partir de una fuente mixta de hidrocarburos mediante el uso de craqueo catalítico**

30 Prioridad:

25.02.2014 EP 14156611

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

17.09.2018

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 681 801 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 mixta de hidrocarburos mediante el uso de craqueo catalítico.

La presente invención se refiere a un proceso para producir BTX que comprende craqueo catalítico, apertura de anillo aromático y recuperación de BTX. Además, la presente invención se refiere a una instalación del proceso para convertir una corriente de alimentación de hidrocarburos en BTX que comprende una unidad de craqueo catalítico, una unidad de apertura de anillo aromático y una unidad de recuperación de BTX.

Se ha descrito previamente que los hidrocarburos aromáticos que comprenden p-xileno pueden producirse a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburos por un proceso que comprende las etapas de: producir una fracción de nafta y una fracción de aceite liviano de ciclo de una zona de craqueo catalítico; combinar las fracciones de gasolina y aceite liviano de ciclo; hidrotratar las fracciones combinadas de gasolina y aceite liviano de ciclo para producir un producto hidrotratado; fraccionar el producto hidrotratado en una zona de fraccionamiento para hacer un corte de fracciones volátiles, un corte de nafta, una alimentación de hidrocraqueador y una fracción de aceite no convertida; enviar la alimentación de hidrocraqueador a una zona de hidrocrqueo para hacer un producto de hidrocraqueador; reciclar el producto de hidrocraqueador en la zona de fraccionamiento, alimentar el producto de hidrocraqueador por encima de una salida para la alimentación de hidrocraqueador, pero por debajo de una salida para el corte de nafta; enviar el corte de nafta a una zona de deshidrogenación para hacer una nafta deshidrogenada; y la nafta deshidrogenada a una unidad de recuperación de aromáticos para recuperar p-xileno y otros aromáticos; es preciso ver el documento WO 2013/052228 A1.

Una desventaja importante del proceso del documento WO 2013/052228 A1 es que el rendimiento de los aromáticos es relativamente bajo.

Es un objeto de la presente invención proveer un proceso para producir BTX a partir de una corriente mixta de hidrocarburos que tiene un rendimiento mejorado de productos petroquímicos de alto valor, preferiblemente BTXE.

La solución al problema de más arriba se logra mediante la provisión de las realizaciones según se describe en la presente memoria más abajo y según se caracteriza en las reivindicaciones. Por consiguiente, la presente invención provee un proceso para producir BTX según la reivindicación 1.

En el contexto de la presente invención, se ha descubierto, sorprendentemente, que el rendimiento de productos petroquímicos de alto valor como, por ejemplo, BTX, puede mejorarse mediante el uso del proceso mejorado según se describe en la presente memoria. Por ejemplo, la producción BTXE teórica máxima que se muestra en el documento WO 2013/052228 puede calcularse en 28% en peso de la alimentación. Dicha estimación se basa en la conversión reivindicada (98% en peso) de la mezcla de gasolina y LCO (en general, 75% de la alimentación a la unidad FCC) y la selectividad hacia los aromáticos (38% en peso). En el caso de la presente invención, puede demostrarse que los rendimientos BTXE con límites de batería de más del 35% en peso de la alimentación pueden obtenerse cuando los procesos de aromatización se emplean para procesar además los gases generados por el complejo general.

El documento US 2008/0156696 A1 describe un proceso FCC para convertir alimentaciones C3/C4 en olefinas y aromáticos que comprende craquear una primera alimentación de hidrocarburos que preferiblemente comprende gasóleo en un primer elevador y craquear una segunda alimentación de hidrocarburos que comprende hidrocarburos livianos que tienen tres y/o cuatro átomos de carbono en un segundo elevador. El documento US 2008/0156696 A1 describe que cierta corriente pesada que se produce en el proceso FCC puede reciclarse en el segundo elevador. El proceso del documento US 2008/0156696 A1 pretende convertir materias primas C3/C4 económicas como, por ejemplo, LPG, en aromáticos mediante el uso de una unidad FCC. Además, el documento US 2008/0156696 A1 enseña que es ventajoso alimentar una materia prima pesada a un proceso FCC como un precursor de coque cuando se procesa una alimentación liviana en un proceso FCC con el fin de producir suficiente coque para hacer funcionar el proceso FCC en equilibrio térmico. El documento US 2008/0156696 A1 meramente describe el reciclaje en la unidad FCC y, por consiguiente, no provee un proceso en donde los aceites de ciclo están sujetos a una unidad de apertura de anillo aromático.

En el proceso de la presente invención, cualquier composición de hidrocarburos que sea apropiada como una alimentación para el craqueo catalítico puede usarse.

Preferiblemente, la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en nafta, queroseno, gasóleo y residuos.

Más preferiblemente, la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende gasóleo, más preferiblemente, gasóleo en vacío. Según el contenido de hidrógeno de la alimentación, puede ser beneficioso aumentar el contenido de hidrógeno de la corriente de alimentación de hidrocarburos mediante hidrotratamiento antes de sujetar la corriente de alimentación de hidrocarburos al craqueo catalítico. Los métodos para aumentar el contenido de hidrógeno de una corriente de alimentación de hidrocarburos se conocen en la técnica e incluyen el hidrotratamiento.

Preferiblemente, el hidrotratamiento comprende contactar la corriente de alimentación de hidrocarburos en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrogenación que comúnmente comprende un metal de hidrogenación como, por ejemplo, Ni, Mo, Co, W, Pt y Pd, con o sin promotores, soportado en un soporte inerte como, por ejemplo, alúmina. Las condiciones del proceso usadas para el hidrotratamiento de la corriente de alimentación de hidrocarburos comprenden, en general, una temperatura de proceso de 200-450 °C, preferiblemente de 300-425 °C y una de presión de 1-25 MPa, preferiblemente un indicador de presión de 2-20 MPa.

En caso de usar residuos como una alimentación, estos pueden sujetarse, específicamente, al desasfaltado con disolvente antes de sujetarlos al craqueo catalítico. Preferiblemente, los residuos se fraccionan más, p.ej., mediante el uso de una unidad de destilación al vacío, para separar los residuos en una fracción de gasóleo al vacío y una fracción de residuos al vacío. Preferiblemente, la alimentación usada en el proceso de la presente invención comprende menos del 8% en peso de asfaltenos, más preferiblemente, menos del 5% en peso de asfaltenos. Preferiblemente, la alimentación usada en el proceso de la presente invención comprende menos de 20 ppm de peso de metales.

Los términos nafta, queroseno, gasóleo y residuos se usan, en la presente memoria, con sus significados generalmente aceptados en el campo de los procesos de la refinería del petróleo; es preciso ver Alfke y otros. (2007) *Oil Refining*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. En este aspecto, debe notarse que puede haber una superposición entre las diferentes fracciones de petróleo crudo debido a la mezcla compleja de los compuestos de hidrocarburo comprendidos en el petróleo crudo y los límites técnicos del proceso de destilación de petróleo crudo. Preferiblemente, el término "nafta", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-190 °C. Preferiblemente, la nafta liviana es la fracción que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-100 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-90 °C. La nafta pesada tiene, preferiblemente, un rango de punto de ebullición de alrededor de 80-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 90-190 °C. Preferiblemente, el término "queroseno", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 180-270 °C, más preferiblemente de alrededor de 190-260 °C. Preferiblemente, el término "gasóleo", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 250-360 °C, más preferiblemente de alrededor de 260-350 °C. Preferiblemente, el término "residuos", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de más de alrededor de 340 °C, más preferiblemente de más de alrededor de 350 °C.

El proceso de la presente invención implica el craqueo catalítico, el cual comprende contactar la corriente de alimentación con un catalizador de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico. Las condiciones del proceso útiles en el craqueo catalítico, también descritas en la presente memoria como "condiciones de craqueo catalítico", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver Alfke y otros (2007) *loc. cit.*

El término "craqueo catalítico" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso para convertir una corriente de alimentación que comprende fracciones de hidrocarburos de alto peso molecular y alta ebullición de crudos de petróleo en fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición inferior y gases olefinicos mediante el contacto de dicha corriente de alimentación con un catalizador de craqueo catalítico en condiciones de craqueo catalítico. Preferiblemente, el craqueo catalítico usado en el proceso de la presente invención comprende contactar la corriente de alimentación con un catalizador de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico, en donde el catalizador de craqueo catalítico comprende un catalizador poroso que tiene sitios catalíticos ácidos, preferiblemente una zeolita, y en donde las condiciones de craqueo catalítico comprenden una temperatura de 400-800 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.

El craqueo catalítico se lleva a cabo en una "unidad de craqueador catalítico fluido" o "unidad FCC". Por consiguiente, el craqueo catalítico preferido empleado en el proceso de la presente invención es el craqueo catalítico fluido o FCC, por sus siglas en inglés. En una unidad FCC, el craqueo catalítico tiene lugar, en general, mediante el uso de un catalizador basado en zeolita muy activo en un tubo con pendiente hacia arriba o vertical con tiempo de contacto corto llamado "elevador". La alimentación precalentada se pulveriza en la base del elevador mediante boquillas de alimentación donde contacta con el catalizador fluidizado extremadamente caliente. Las condiciones del proceso preferidas usadas para el craqueo catalítico fluido incluyen, en general, una temperatura de 425-730 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa. El catalizador caliente vaporiza la alimentación y cataliza las reacciones del craqueo que descomponen los hidrocarburos de alto peso molecular en componentes más livianos incluidos GLP, destilado liviano y destilado medio. La mezcla catalizador/hidrocarburo fluye hacia arriba a través del elevador durante unos pocos segundos y luego la mezcla se separa mediante ciclones. Los hidrocarburos libres de catalizador se encaminan hacia un fraccionador principal (un componente de la unidad FCC para la separación en

gas de combustión (metano), hidrocarburos C2-C4, gasolina FCC, aceite liviano de ciclo y, finalmente, un aceite pesado de ciclo. La fracción de hidrocarburos C2-C4 producida por FCC en general es una mezcla de parafinas y olefinas. Según su uso en la presente memoria, el término "gasolina de craqueo catalítico" se refiere al destilado liviano producido por el craqueo catalítico que es relativamente rico en hidrocarburos monoaromáticos. Según su uso en la presente memoria, el término "aceite de ciclo" se refiere al destilado medio y destilado pesado producidos por el craqueo catalítico que son relativamente ricos en hidrocarburos y que tienen anillos aromáticos condensados. Según su uso en la presente memoria, el término "aceite liviano de ciclo" se refiere al destilado medio producido por el craqueo catalítico que es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos y que tiene dos anillos aromáticos condensados. Según su uso en la presente memoria, el término "aceite pesado de ciclo" se refiere al destilado pesado producido por el craqueo catalítico que es relativamente rico en hidrocarburos y que tiene más de 2 anillos aromáticos condensados. El catalizador utilizado se desconecta de los vapores de hidrocarburos craqueados y se envía a un purificador donde contacta con vapor para retirar los hidrocarburos que permanecen en los poros del catalizador. El catalizador utilizado luego fluye hacia un regenerador de lecho fluidizado donde el aire (o, en algunos casos, aire más oxígeno) se usa para quemar el coque para restaurar la actividad del catalizador y también proveer el calor necesario para el próximo ciclo de reacción, el craqueo siendo una reacción endotérmica. El catalizador regenerado entonces fluye a la base del elevador, y el ciclo se repite. El proceso de la presente invención puede comprender varias unidades FCC que funcionan en diferentes condiciones del proceso, según la alimentación de los hidrocarburos y las especificaciones técnicas del producto deseadas. Según su uso en la presente memoria, el término "FCC de baja severidad" o "FCC de refinería" se refieren a un proceso FCC que se optimiza hacia la producción de gasolina de craqueo catalítico. Las refinerías más convencionales se optimizan hacia la producción de gasolina, y puede considerarse que las condiciones de funcionamiento del proceso FCC convencionales representan un FCC de baja severidad. Las condiciones del proceso preferidas usadas para FCC de refinería incluyen, en general, una temperatura de 425-570 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.

Preferiblemente, el craqueo catalítico usado en el proceso de la presente invención es un craqueo catalítico fluido que comprende contactar la corriente de alimentación con un catalizador FCC bajo condiciones FCC, en donde el catalizador FCC comprende zeolita y en donde las condiciones FCC comprenden una temperatura de 425-730 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.

Más preferiblemente, el craqueo catalítico fluido usado en el proceso de la presente invención es un FCC de alta severidad, que comprende, preferiblemente, una temperatura de 540-730 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.

Según su uso en la presente memoria, el término "FCC de alta severidad" o "FCC petroquímico" se refiere a un proceso FCC que se optimiza hacia la producción de olefinas. Los procesos FCC de alta severidad se conocen de la técnica anterior y se describen, entre otros, en los documentos EP 0 909 804 A2, EP 0 909 582 A1 y US 5,846,402. Las condiciones del proceso preferidas usadas para el FCC de alta severidad incluyen, en general, una temperatura de 540-730 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.

El término "alcano" o "alcanos" se usa en la presente memoria con su significado establecido y, por consiguiente, describe hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , y, por lo tanto, consisten totalmente en átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; es preciso ver, p.ej., el documento de IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2da. ed. (1997). El término "alcanos" describe, por consiguiente, alcanos no ramificados ("parafinas normales" 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 conocido en la técnica. Por consiguiente, el término "hidrocarburo aromático" se refiere a hidrocarburos cíclicamente conjugados con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura localizada hipotética (p.ej., estructura de Kekulé). El método más común para determinar la aromaticidad de un hidrocarburo dado es la observación de la diatropicidad en el espectro de RMN 1H, por ejemplo, la presencia de desplazamientos químicos en el rango de 7,2 a 7,3 ppm para protones de anillos de benceno.

Los términos "hidrocarburos nafténicos" o "naftenos" o "cicloalcanos" se usan en la presente memoria con sus significados establecidos y, por consiguiente, describen hidrocarburos cíclicos saturados.

El término "olefina" se usa, en la presente memoria, con su significado establecido. Por consiguiente, la olefina se refiere a un compuesto de hidrocarburos insaturados que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, 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", según su uso en la presente memoria, se refiere al acrónimo establecido para el término "gas licuado del petróleo". GLP consiste, en general, en una mezcla de hidrocarburos C2-C4, a saber, una mezcla de etano, propano y butanos y, según la fuente, también etileno, propileno y butilenos.

Según su uso en la presente memoria, el término "hidrocarburos C#", en donde "#" es un entero positivo, pretende describir todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Además, el término "hidrocarburos C#+" pretende describir todas las moléculas de hidrocarburos que tienen # o más átomos de carbono. Por consiguiente, el término "hidrocarburos C5+" pretende describir una mezcla de hidrocarburos que tiene 5 o más átomos de carbono. El término "alcanos C5+", por consiguiente, se refiere a alcanos que tienen 5 o más átomos de carbono.

Los términos destilado liviano, destilado medio y destilado pesado se usan, en la presente memoria, con sus significados generalmente aceptados en el campo de los procesos de la refinería del petróleo; es preciso ver Speight, J. G. (2005) *loc.cit.* En este aspecto, debe notarse que puede haber una superposición entre las diferentes fracciones de destilación debido a la mezcla compleja de los compuestos de hidrocarburos comprendidos en la corriente de producto producida por la refinería o funciones de la unidad petroquímica y los límites técnicos del proceso de destilación usado para separar las diferentes fracciones. Preferiblemente, un "destilado liviano" es un destilado de hidrocarburos obtenido en una refinería o proceso petroquímico que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-190 °C. El "destilado liviano" es, con frecuencia, relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático. Preferiblemente, un "destilado medio" es un destilado de hidrocarburos obtenido en una refinería o proceso petroquímico que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 180-360 °C, más preferiblemente de alrededor de 190-350 °C. El "destilado medio" es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen dos anillos aromáticos. Preferiblemente, un "destilado pesado" es un destilado de hidrocarburos obtenido en una refinería o proceso petroquímico que tiene un punto de ebullición de más de alrededor de 340 °C, más preferiblemente de más de alrededor de 350 °C. El "destilado pesado" es relativamente rico en hidrocarburos que tienen más de 2 anillos aromáticos. Por consiguiente, un destilado derivado de un proceso petroquímico o refinería se obtiene como el resultado de una conversión química seguida de un fraccionamiento, p.ej., por destilación o por extracción, que es opuesta a una fracción de crudo.

El proceso de la presente invención implica la apertura de anillo aromático, que comprende contactar el aceite de ciclo en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura de anillo aromático bajo condiciones de apertura de anillo aromático. Las condiciones del proceso útiles en la apertura de anillo aromático, también descritas en la presente memoria como "condiciones de apertura de anillo aromático", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver, p.ej., los documentos US3256176, US4789457 y US 7,513,988.

Por consiguiente, la presente invención provee un proceso para producir BTX según la reivindicación 1.

El término "apertura de anillo aromático" se usa, en la presente memoria, en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso para convertir una alimentación de hidrocarburos que es relativamente rica en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados como, por ejemplo, aceite de ciclo, para producir una corriente de producto que comprende un destilado liviano que es relativamente rico en BTX (gasolina derivada de ARO) y, preferiblemente, GLP. Dicho proceso de apertura de anillo aromático (proceso ARO, por sus siglas en inglés) se describe, por ejemplo, en los documentos US3256176 y US4789457. Dichos procesos pueden comprender un solo reactor catalítico de lecho fijo o dos reactores en serie junto con una o más unidades de fraccionamiento para separar productos deseados de material no convertido y pueden también incorporar la capacidad de reciclar material no convertido en uno o ambos reactores. Los reactores pueden funcionar a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente 300-400 °C, una presión de 3-35 MPa, preferiblemente de 5 a 20 MPa junto con 5-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos), en donde dicho hidrógeno puede fluir en corriente paralela con la materia prima de hidrocarburos o contracorriente a la dirección de flujo de la materia prima de hidrocarburos, en presencia de un catalizador funcional dual activo para la hidrogenación-deshidrogenación y clivaje del anillo, en donde dicha saturación de anillo aromático y clivaje de anillo pueden llevarse a cabo. Los catalizadores usados 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 sulfuro metálico o de metal soportados en un sólido ácido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. Es este aspecto, debe notarse que el término "soportado en", según su uso en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional para proveer un catalizador que combina uno o más elementos con un soporte catalítico. Mediante la adaptación de, ya sea uno o en combinación, la composición de catalizador, temperatura de funcionamiento, velocidad espacial de funcionamiento y/o presión parcial de hidrógeno, el proceso puede dirigirse hacia la saturación total y el posterior clivaje de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y el posterior clivaje de todos excepto un anillo. En el último caso, el proceso ARO produce un destilado liviano ("ARO-gasolina") que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático y/o anillo nafténico. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura de anillo aromático que se optimiza para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y, por consiguiente, para producir un destilado liviano que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático o nafténico. Un proceso de apertura de anillo aromático (proceso ARO) adicional se describe en el documento US 7,513,988. Por consiguiente, el proceso ARO puede comprender saturación de anillo aromático a una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente de 200-500 °C, más preferiblemente de 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa junto con 1-30% en peso, preferiblemente 5-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de

hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrogenación aromática y clivaje de anillo a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente de 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa junto con 1-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de clivaje de anillo, en donde dicha saturación de anillo aromático y clivaje de anillo pueden llevarse a cabo en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación aromática puede ser un catalizador de hidrogenación/hidrotratamiento convencional como, por ejemplo, un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo en un soporte refractario, normalmente, alúmina. El catalizador de clivaje de anillo comprende un componente de sulfuro de metal o metal de transición y un soporte. Preferiblemente, el catalizador 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 sulfuro metálico o de metal soportados en un sólido ácido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. Es este aspecto, debe notarse que el término "soportado en", según su uso en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional de proveer un catalizador que combina uno o más elementos con un soporte de catalizador. Mediante la adaptación de, ya sea uno o en combinación, la composición de catalizador, temperatura de funcionamiento, velocidad espacial de funcionamiento y/o presión parcial de hidrógeno, el proceso puede dirigirse hacia la saturación total y el posterior clivaje de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y el posterior clivaje de todos excepto un anillo. En el último caso, el proceso ARO produce un destilado liviano ("ARO-gasolina") que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura de anillo aromático que se optimiza para mantener un anillo aromático intacto y, por consiguiente, producir un destilado liviano que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático.

Preferiblemente, la apertura de anillo aromático comprende contactar el aceite de ciclo en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura de anillo aromático bajo condiciones de apertura de anillo aromático, en donde el catalizador de apertura de anillo aromático comprende un componente de sulfuro de metal o metal de transición y un soporte, que preferiblemente 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 sulfuro de metal o metálico soportado en un sólido ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas y en donde las condiciones de apertura de anillo aromático comprenden una temperatura de 100-600 °C, una presión de 1-12 MPa. Preferiblemente, las condiciones de apertura de anillo aromático además comprenden la presencia de 1-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos).

Preferiblemente, el catalizador de apertura de anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación aromática que comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo en un soporte refractario, preferiblemente alúmina; y un catalizador de clivaje de anillo que comprende un componente de sulfuro de metal o metal de transición y un soporte, preferiblemente que 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 sulfuro de metal o metálico soportado en un sólido ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas, y en donde las condiciones para la hidrogenación aromática comprenden una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente de 200-500 °C, más preferiblemente de 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de 1-30% en peso, preferiblemente 5-30% en peso, de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) y en donde el clivaje de anillo comprende una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente de 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de 1-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos).

El proceso de la presente invención implica la recuperación de BTX de una corriente mixta de hidrocarburos que comprende hidrocarburos aromáticos como, por ejemplo, gasolina de craqueo catalítico. Un medio convencional para separar BTX de una corriente mixta de hidrocarburos puede usarse para recuperar BTX. Uno de dichos medios apropiados para la recuperación de BTX implica la extracción con disolventes convencional. La gasolina de craqueo catalítico y el destilado liviano pueden estar sujetos al "tratamiento de la gasolina" antes de la extracción con disolventes. Según su uso en la presente memoria, 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 ricos en aromáticos como, por ejemplo, la gasolina de craqueo catalítico, se hidrata, de forma selectiva, de modo que los enlaces dobles carbono-carbono de las olefinas y di-olefinas comprendidos en dicha corriente de alimentación se hidrogenan; es preciso ver también el documento US 3,556,983. De manera convencional, una unidad de tratamiento de la gasolina puede incluir un proceso de primera etapa para mejorar la estabilidad de la corriente de hidrocarburos ricos en aromáticos mediante la hidrogenación, de forma selectiva, de compuestos de diolefinas y alquénulos haciendo, por consiguiente, que sea apropiada para el procesamiento adicional en una segunda etapa. La reacción de hidrogenación de la primera etapa se lleva a cabo mediante el uso de un catalizador de hidrogenación que comúnmente comprende Ni y/o Pd, con o sin promotores, soportados en alúmina en un reactor de lecho fijo. La hidrogenación de la primera etapa se lleva a cabo, comúnmente, en la fase líquida que comprende una temperatura de entrada de proceso de 200 °C o menos, preferiblemente de 30-100 °C. En una segunda etapa, la corriente de hidrocarburos ricos en aromáticos hidrotratados de la primera etapa puede además procesarse para preparar una materia prima apropiada para la recuperación de aromáticos mediante la hidrogenación, de forma selectiva, de las olefinas y la retirada de sulfuro mediante la hidrodesulfurización. En la hidrogenación de la segunda etapa, un catalizador de hidrogenación se usa comúnmente, el cual comprende elementos seleccionados del grupo que

consiste en Ni, Mo, Co, W y Pt, con o sin promotores, soportados en alúmina en un reactor de lecho fijo, en donde el catalizador es en forma de sulfuro. Las condiciones del proceso comprenden, en general, una temperatura de proceso de 200-400 °C, preferiblemente de 250-350 °C y una presión de 1-3,5 MPa, preferiblemente un indicador de 2-3,5 MPa. El producto rico en aromáticos producido por GTU se sujeta luego a la recuperación de BTX mediante el uso de la extracción con disolventes convencional. En caso de que la mezcla de hidrocarburos ricos en aromáticos que se sujetará al tratamiento de la gasolina sea baja en compuestos de diolefinas y alquenos, la corriente de hidrocarburos ricos en aromáticos puede sujetarse directamente a la hidrogenación de la segunda etapa o incluso sujetarse directamente a la extracción de aromáticos. Preferiblemente, la unidad de tratamiento de la gasolina es una unidad de hidrocrqueo según se describe en la presente memoria más abajo que es apropiada para convertir una corriente de alimentación que es rica en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático en BTX purificado.

El producto producido en el proceso de la presente invención es BTX. El término "BTX" según su uso en la presente memoria se refiere a una mezcla de benceno, tolueno y xilenos. Preferiblemente, el producto producido en el proceso de la presente invención comprende hidrocarburos aromáticos útiles adicionales como, por ejemplo, etilbenceno. Por consiguiente, la presente invención preferiblemente provee 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 sujetarse directamente a una separación adicional, p.ej., mediante destilación, para proveer diferentes corrientes de producto purificado. Dicha corriente de producto purificado puede incluir una corriente de producto de benceno, una corriente de producto de tolueno, una corriente de producto de xileno y/o una corriente de producto de etilbenceno.

Preferiblemente, la apertura de anillo aromático además produce destilado liviano y en donde BTX se recupera de dicho destilado liviano. Preferiblemente, el BTX producido por la apertura de anillo aromático se comprende en el destilado liviano. En la presente realización, el BTX comprendido en el destilado liviano se separa de los otros hidrocarburos comprendidos en dicho destilado liviano por la recuperación de BTX.

Preferiblemente, el BTX se recupera de la gasolina de craqueo catalítico y/o del destilado liviano mediante la sujeción de dicha gasolina de craqueo catalítico y/o destilado liviano al hidrocrqueo. Mediante la selección del hidrocrqueo para la recuperación de BTX antes que la extracción con disolventes, el rendimiento de BTX del proceso de la presente invención puede mejorarse dado que los hidrocarburos monoaromáticos diferentes de BTX pueden convertirse en BTX mediante el hidrocrqueo.

Preferiblemente, la gasolina de craqueo catalítico se hidrata antes de la sujeción al hidrocrqueo para saturar todas las olefinas y diolefinas. Mediante la retirada de las olefinas y diolefinas en la gasolina de craqueo catalítico, el exotermo durante el hidrocrqueo puede controlarse mejor y, por consiguiente, mejorar el funcionamiento. Más preferiblemente, las olefinas y diolefinas se separan de la gasolina de craqueo catalítico mediante el uso de métodos convencionales como, por ejemplo, se describe en los documentos US 7,019,188 y WO 01/59033 A1. Preferiblemente, las olefinas y diolefinas, que se han separado de la gasolina de craqueo catalítico, se sujetan a la aromatización y, de esta manera, se mejora el rendimiento de BTX del proceso de la presente invención.

El proceso de la presente invención puede implicar el hidrocrqueo, el cual comprende contactar la gasolina de craqueo catalítico y preferiblemente el destilado liviano en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrqueo bajo condiciones de hidrocrqueo. Las condiciones del proceso útiles en el hidrocrqueo, también descritas en la presente memoria como "condiciones de hidrocrqueo", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver Alfke y otros (2007) *loc.cit.* Preferiblemente, la gasolina de craqueo catalítico se sujeta al hidrotatamiento de la gasolina según se describe en la presente memoria más arriba antes de sujetarla al hidrocrqueo. Preferiblemente, los hidrocarburos C9+ comprendidos en la corriente de productos hidrocrqueados se reciclan en el hidrocrqueador o, preferiblemente, en la apertura de anillo aromático.

El término "hidrocrqueo" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de una presión parcial elevada de hidrógeno; es preciso ver, p. ej., Alfke y otros. (2007) *loc.cit.* Los productos del presente proceso son hidrocarburos saturados y, según las condiciones de reacción como, por ejemplo, temperatura, presión y velocidad espacial y actividad del catalizador, hidrocarburos aromáticos incluidos los BTX. Las condiciones del proceso usadas para el hidrocrqueo incluyen, en general, una temperatura de proceso de 200-600 °C, presiones elevadas de 0,2-20 MPa, velocidades espaciales de entre 0,1-20 h⁻¹. Las reacciones de hidrocrqueo proceden a través de un mecanismo bifuncional que requiere una función ácida, que provee el craqueo y la isomerización y que provee la rotura y/o redistribución de los enlaces carbono-carbono comprendidos en los compuestos de hidrocarburos comprendidos en la alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos catalizadores usados para el proceso de hidrocrqueo se forman mediante la combinación de varios metales de transición, o sulfuros de metal con el soporte sólido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice, magnesia y zeolitas.

Preferiblemente, el BTX se recupera de la gasolina de craqueo catalítico y/o del destilado liviano mediante la sujeción de dicha gasolina de craqueo catalítico y/o destilado liviano al hidrocrqueo de gasolina. Según su uso en la

presente memoria, el término "hidrocrqueo de gasolina" o "GHC" (por sus siglas en inglés) se refiere a un proceso de hidrocrqueo que es particularmente apropiado para convertir una alimentación de hidrocarburos compleja que es relativamente rica en compuestos de hidrocarburos aromáticos -como, por ejemplo, gasolina FCC- en GLP y BTX, en donde dicho proceso se optimiza para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación GHC, pero para retirar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. Por consiguiente, el producto principal producido por el hidrocrqueo de gasolina es BTX y el proceso puede optimizarse para proveer BTX para usos químicos. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se sujeta al hidrocrqueo de gasolina además comprende el destilado liviano. Más preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se sujeta al hidrocrqueo de gasolina preferiblemente no comprende más de 1% en peso de hidrocarburos que tienen más de un anillo aromático. Preferiblemente, las condiciones de hidrocrqueo de gasolina incluyen una temperatura de 300-580 °C, más preferiblemente de 400-580 °C e incluso más preferiblemente de 430-530 °C. Las temperaturas inferiores deben evitarse dado que la hidrogenación del anillo aromático se convierte en favorable, a menos que se emplee un catalizador de hidrocrqueo específicamente adaptado. Por ejemplo, en caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduce la actividad de hidrogenación del catalizador como, por ejemplo, estaño, plomo o bismuto, temperaturas inferiores pueden seleccionarse para el hidrocrqueo de gasolina; es preciso ver, 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 GLP (especialmente, propano y butanos) se reduce y el rendimiento del metano aumenta. Dado que la actividad del catalizador puede reducirse a lo largo de la vida útil del catalizador, es ventajoso aumentar la temperatura del reactor de forma gradual a lo largo de la vida útil del catalizador para mantener la velocidad de conversión de hidrocrqueo. Ello significa que la temperatura óptima al comienzo de un ciclo de funcionamiento se encuentra, preferiblemente, en el extremo inferior del rango de temperaturas de hidrocrqueo. La temperatura óptima del reactor aumentará mientras el catalizador se desactiva de modo que al final de un ciclo (poco antes de que el catalizador se reemplace o regenere), la temperatura se selecciona, preferiblemente, en el extremo superior del rango de temperaturas de hidrocrqueo.

Preferiblemente, el hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburo se lleva a cabo en un indicador de presión de 0,3-5 MPa, más preferiblemente en un indicador de presión de 0,6-3 MPa y más preferiblemente, en particular, en un indicador de presión de 1-2 MPa y más preferiblemente en un indicador de presión de 1,2-1,6 MPa. Mediante el aumento de la presión del reactor, la conversión de no aromáticos C5+ puede aumentarse, pero ello también aumenta el rendimiento del metano y la hidrogenación de anillos aromáticos a especies de ciclohexano que pueden craquearse a especies GLP. Ello resulta en una reducción del rendimiento aromático mientras la presión aumenta y, dado que ciertos ciclohexanos y sus isómeros de metilciclopentanos no se hidrocrquean totalmente, existe un nivel óptimo en la pureza del benceno resultante a una presión de 1,2-1,6 MPa.

Preferiblemente, el hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se lleva a cabo a una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV, por sus siglas en inglés) de 0,1-20 h⁻¹, más preferiblemente a una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,2-15 h⁻¹ y más preferiblemente a una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,4-10 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial es demasiado alta, no todos los componentes de parafina de ebullición paralela de BTX se hidrocrquean, de modo que no será posible lograr la especificación BTX mediante la simple destilación del producto de reactor. A una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento del metano aumenta a costa del propano y butano. Mediante la selección de la Velocidad Espacial Horaria por Peso óptima, se ha descubierto, sorprendentemente, que la reacción suficientemente completa de las co-calderas de benceno se logra para producir en BTX de las especificaciones sin la necesidad de un reciclo líquido.

Preferiblemente, el hidrocrqueo comprende contactar la gasolina de craqueo catalítico y preferiblemente el destilado liviano en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrqueo bajo condiciones de hidrocrqueo, en donde el catalizador de hidrocrqueo comprende 0,1-1% en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso de catalizador total y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una fracción molar de sílice (SiO₂) a alúmina (Al₂O₃) de 5-200 y en donde las condiciones de hidrocrqueo comprenden una temperatura de 400-580 °C, un indicador de presión de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹. El metal de hidrogenación preferiblemente es al menos un elemento seleccionado del Grupo 10 de la tabla periódica de Elementos, más preferiblemente Pt. La zeolita preferiblemente es MFI. Preferiblemente, una temperatura de 420-550 °C, un indicador de presión de 600-3000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,2-15 h⁻¹ y más preferiblemente una temperatura de 430-530 °C, un indicador de presión de 1000-2000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,4-10 h⁻¹ se usa.

Una ventaja de seleccionar dicho catalizador de hidrocrqueo específico según se describe en la presente memoria más arriba es que no se requiere ninguna desulfurización de la alimentación al hidrocrqueo.

Por consiguiente, las condiciones de hidrocrqueo de gasolina preferidas incluyen, por consiguiente, una temperatura de 400-580 °C, un indicador de presión de 0,3-5 MPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,1-20 h⁻¹. Las condiciones de hidrocrqueo de gasolina más preferidas incluyen una temperatura de 420-550 °C, un indicador de presión de 0,6-3 MPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,2-15 h⁻¹. Las condiciones de hidrocrqueo de gasolina particularmente preferidas incluyen una temperatura de 430-530 °C, un indicador de presión de 1-2 MPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso de 0,4-10 h⁻¹.

Preferiblemente, la apertura de anillo aromático y preferiblemente el hidrocrqueo producen además GLP y en donde dicho GLP está sujeto a la aromatización para producir BTX.

El proceso de la presente invención puede implicar la aromatización, que comprende contactar el GLP con un catalizador de aromatización bajo condiciones de aromatización. Las condiciones del proceso útiles para la aromatización, también descritas en la presente memoria como "condiciones de aromatización", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver el documento *Encyclopaedia of Hydrocarbons (2006) Vol. II*, Capítulo 10.6, p. 591-614.

El término "aromatización" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso para convertir hidrocarburos alifáticos en hidrocarburos aromáticos. Existen muchas tecnologías de aromatización descritas en la técnica anterior que usan hidrocarburos alifáticos C3-C8 como materia prima; es preciso ver, 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. Por consiguiente, el catalizador de aromatización puede comprender una zeolita, preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L y puede además comprender uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt. En caso de que la alimentación principalmente comprenda hidrocarburos alifáticos C3-C5, se prefiere una zeolita ácida. Según su uso en la presente memoria, el término "zeolita ácida" se refiere a una zeolita en su forma protónica por defecto. En caso de que la alimentación comprenda principalmente hidrocarburos C6-C8, se prefiere una zeolita no ácida. Según su uso en la presente memoria, el término "zeolita no ácida" se refiere a una zeolita con base intercambiada, preferiblemente con un metal alcalino o metales alcalinotérreos como, por ejemplo, cesio, potasio, sodio, rubidio, bario, calcio, magnesio y mezclas de ellos, para reducir la acidez. El intercambio de base puede tener lugar durante la síntesis de la zeolita con metal alcalino o metal alcalinotérreo añadido como un componente de la mezcla de reacción o puede tener lugar con una zeolita cristalina antes o después de la deposición de un metal noble. La zeolita tiene la basa intercambiada en la medida en que la mayoría de o todos los cationes asociados al aluminio sean metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Un ejemplo de una fracción molar de base monovalente:aluminio en la zeolita después del intercambio de base es al menos de alrededor de 0.9. Preferiblemente, 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 450-550 °C, preferiblemente de 480-520 °C, un indicador de presión de 100-1000 kPa, preferiblemente un indicador de 200-500 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹, preferiblemente de 0,4-4 h⁻¹.

Preferiblemente, la aromatización comprende contactar el GLP con un catalizador de aromatización bajo condiciones de aromatización, en donde el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que opcionalmente además comprende 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, preferiblemente de 450-550 °C, más preferiblemente de 480-520 °C, un indicador de presión de 100-1000 kPa, preferiblemente un indicador de 200-500 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹, preferiblemente de 0,4-4 h⁻¹.

Preferiblemente, el craqueo catalítico además produce GLP y en donde dicho GLP producido por el craqueo catalítico está sujeto a la aromatización para producir BTX.

Preferiblemente, solo 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 de anillo aromático, hidrocrqueo y craqueo catalítico) está sujeta a la aromatización para producir BTX. La parte del GLP que no está sujeta a aromatización puede sujetarse a síntesis de olefinas, p.ej., mediante la sujeción a pirólisis o, preferiblemente, a deshidrogenación.

Preferiblemente, el propileno y/o butilenos se separan del GLP producido por el craqueo catalítico antes de sujetarse a la aromatización.

Los medios y métodos para separar propileno y/o butilenos de corrientes mixtas de hidrocarburos C2-C4 se conocen en la técnica y pueden implicar la destilación y/o extracción; es preciso ver el documento *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 6, Capítulo "Butadiene"*, 388-390 y Vol. 13, Capítulo "Ethylene", p. 512.

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

Preferiblemente, el GLP producido por el hidrocrqueo y la apertura de anillo aromático se sujeta a una primera aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos. Preferiblemente, dicha primera aromatización preferiblemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, preferiblemente de 450-550 °C, más preferiblemente de 480-520 °C, un indicador de presión de 100-1000 kPa, preferiblemente un indicador de 200-500 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-7 h⁻¹, preferiblemente de 0,4-2 h⁻¹. Preferiblemente, el GLP producido por el craqueo catalítico se sujeta a una segunda aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos. Preferiblemente, dicha

segunda aromatización preferiblemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, preferiblemente de 450-550 °C, más preferiblemente de 480-520 °C, un indicador de presión de 100-1000 kPa, preferiblemente un indicador de 200-700 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 1-20 h⁻¹, preferiblemente de 2-4 h⁻¹.

- 5 Se ha descubierto que el producto de hidrocarburos aromáticos fabricado con alimentaciones olefinicas puede comprender menos benceno y más xilenos y aromáticos C9+ que el producto líquido que resulta de las alimentaciones parafínicas. Un efecto similar puede observarse cuando la presión del proceso aumenta. Se ha descubierto que las alimentaciones de aromatización olefinica son apropiadas para el funcionamiento de presión más alta cuando se comparan con un proceso de aromatización que usa alimentaciones de hidrocarburos parafínicos, que resulta en una conversión más alta. Con respecto a la alimentación parafínica y al proceso de baja presión, el efecto perjudicial de la presión en la selectividad de aromáticos puede compensarse por las selectividades aromáticas mejoradas para las alimentaciones de aromatización olefinica.

- 10 Preferiblemente, uno o más del grupo que consiste en la apertura de anillo aromático, el hidrocrqueo y la aromatización además producen metano y en donde dicho metano se usa como gas de combustión para proveer calor de proceso. Preferiblemente, dicho gas de combustión puede usarse para proveer calor de proceso al hidrocrqueo, apertura de anillo aromático y/o aromatización.

- 15 Preferiblemente, la aromatización además produce hidrógeno y en donde dicho hidrógeno se usa en el hidrocrqueo y/o apertura de anillo aromático.

- 20 Un esquema de flujo de proceso representativo que ilustra realizaciones particulares para llevar a cabo el proceso de la presente invención se describe en las Figuras 1-3. Se comprenderá que las Figuras 1-3 presentan una ilustración de la invención y/o los principios implicados.

En un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a una instalación del proceso apropiada para llevar a cabo el proceso de la invención. La presente instalación del proceso y el proceso según se lleva a cabo en dicha instalación del proceso se presentan concretamente en las figuras 1-3 (Figuras 1-3).

- 25 Por consiguiente, la presente invención provee una instalación del proceso para producir BTX que comprende una unidad de craqueo catalítico (4) que comprende una entrada para una corriente de alimentación de hidrocarburos (1) y una salida para la gasolina de craqueo catalítico (6) y una salida para el aceite de ciclo (7);

una unidad de apertura de anillo aromático (9) que comprende una entrada para aceite de ciclo (7) y una salida para BTX (13); y

- 30 una unidad de recuperación de BTX (8) que comprende una entrada para la gasolina de craqueo catalítico (6) y una salida para BTX (12).

- 35 Dicho aspecto de la presente invención se presenta en la figura 1 (Figura 1). Según su uso en la presente memoria, el término "una entrada para X" o "una salida de X", en donde "X" es una fracción de hidrocarburo dada o similares se refiere a una entrada o salida para una corriente que comprende dicha fracción de hidrocarburo o similares. En caso de que una salida para X se conecte directamente a una unidad de refinería corriente abajo que comprende una entrada para X, dicha conexión directa puede comprender unidades adicionales como, por ejemplo, intercambiadores de calor, unidades de separación y/o purificación para retirar compuestos no deseados comprendidos en dicha corriente y similares.

- 40 Si, en el contexto de la presente invención, una unidad se alimenta con más de una corriente de alimentación, dichas corrientes de alimentación pueden combinarse para formar una sola entrada hacia la unidad o pueden formar entradas separadas a la unidad.

- 45 La unidad de apertura de anillo aromático (9) preferiblemente tiene además una salida para el destilado liviano (10) que se alimenta a la unidad de recuperación de BTX (8). El BTX producido en la unidad de apertura de anillo aromático (9) puede separarse del destilado liviano para formar una salida para BTX (13). Preferiblemente, el BTX producido en la unidad de apertura de anillo aromático (9) queda comprendido en el destilado liviano (10) y se separa de dicho destilado liviano en la unidad de recuperación de BTX (8).

- 50 La unidad de craqueo catalítico (4) preferiblemente comprende además una salida para el gas de combustión (2) y/o una salida para GLP (3). Además, la unidad de craqueo catalítico (4) preferiblemente tiene una salida para el coque producido por el craqueo catalítico (5), que, en general, es en la forma de partículas de catalizador coquizadas que están sujetas a la descoquización después de la cual las partículas de catalizador caliente descoquizadas se reintroducen en la unidad de craqueo catalítico (4). La unidad de apertura de anillo aromático (9) preferiblemente comprende además una salida para el gas de combustión (21) y/o una salida para GLP (14). La unidad de recuperación de BTX (8) preferiblemente comprende además una salida para el gas de combustión (20) y/o una salida para GLP (11).

Preferiblemente, la instalación del proceso de la presente invención además comprende una unidad de aromatización (16) que comprende una entrada para GLP (3) y una salida para BTX producido por la aromatización (17). Este aspecto de la presente invención se presenta en la figura 2 (Figura 2).

- 5 El GLP alimentado a la unidad de aromatización (16) se produce preferiblemente por la unidad de craqueo catalítico (4), pero puede también producirse por otras unidades como, por ejemplo, la unidad de apertura de anillo aromático (9) y/o la unidad de recuperación de BTX (8). La unidad de aromatización (16) preferiblemente además comprende una salida para el gas de combustión (15) y/o una salida para GLP (27). Preferiblemente, la unidad de aromatización (16) además comprende una salida para hidrógeno que se alimenta a la unidad de apertura de anillo aromático (18) y/o una salida para hidrógeno que se alimenta a la unidad de recuperación de BTX (19).
- 10 Preferiblemente, la instalación del proceso de la presente invención además comprende una segunda unidad de aromatización (25) además de la primera unidad de aromatización (16), en donde dicha segunda unidad de aromatización (25) comprende una entrada para GLP producido por la unidad de apertura de anillo aromático (14) y/o para GLP producido por la unidad de recuperación de BTX (11) y una salida para BTX producido por la segunda unidad de aromatización (28). Este aspecto de la presente invención se presenta en la figura 3 (Figura 3).
- 15 La segunda unidad de aromatización (25) preferiblemente además comprende una entrada para GLP producido por la primera unidad de aromatización (27). La segunda unidad de aromatización (25) preferiblemente comprende además una salida para el gas de combustión (26) y/o una salida para GLP (29) que se recicla preferiblemente en dicha segunda unidad de aromatización (25). Además, la segunda unidad de aromatización (25) preferiblemente además comprende una salida para el hidrógeno (22). Dicho hidrógeno producido por la segunda unidad de aromatización (25) se alimenta preferiblemente a la unidad de apertura de anillo aromático (9) mediante la línea (24) y/o la unidad de recuperación de BTX (8) mediante la línea (23). La primera unidad de aromatización (16) y/o la segunda unidad de aromatización (25) puede además producir hidrocarburos C9+. Dichos hidrocarburos C9+ se alimentan preferiblemente a la apertura de anillo aromático (9).
- 20

Las siguientes referencias numerales se usan en las Figuras 1-3:

- 25 1 corriente de alimentación de hidrocarburos
 2 gas de combustión producido por craqueo catalítico
 3 GLP producido por craqueo catalítico
 4 unidad de craqueo catalítico
 5 coque producido por craqueo catalítico
- 30 6 gasolina de craqueo catalítico
 7 aceite de ciclo
 8 unidad de recuperación de BTX
 9 unidad de apertura de anillo aromático
 10 destilado liviano producido por la apertura de anillo aromático
- 35 11 GLP producido por la recuperación de BTX
 12 BTX producido por la recuperación de BTX
 13 BTX producido por la apertura de anillo aromático
 14 GLP producido por la apertura de anillo aromático
 15 gas de combustión producido por la (primera) aromatización
- 40 16 (primera) unidad de aromatización
 17 BTX producido por la (primera) aromatización
 18 hidrógeno producido por la (primera) aromatización que se alimenta a la apertura de anillo aromático
 19 hidrógeno producido por la (primera) aromatización que se alimenta a la recuperación de BTX
 20 gas de combustión producido por la recuperación de BTX

21 gas de combustión producido por la apertura de anillo de BTX

22 hidrógeno producido por la segunda aromatización

23 hidrógeno producido por la segunda aromatización que se alimenta a la recuperación de BTX

24 hidrógeno producido por la segunda aromatización que se alimenta a la apertura de anillo aromático

5 25 segunda unidad de aromatización

26 gas de combustión producido por la segunda aromatización

27 GLP producido por la primera aromatización

28 BTX producido por la segunda aromatización

29 GLP producido por la segunda aromatización

10 Es preciso notar que la invención se refiere a todas las combinaciones posibles de características descritas en la presente memoria, en particular, las características enumeradas en las reivindicaciones.

Es preciso notar además que el término "que comprende(n)" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se comprenderá que una descripción de un producto que comprende ciertos componentes también describe un producto que consiste en dichos componentes. De manera similar, también se comprenderá que una descripción de un proceso que comprende ciertas etapas también describe un proceso que consiste en dichas etapas.

15

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle por los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplo 1

20 Los datos experimentales según se proveen en la presente memoria se han obtenido por el modelado de diagrama de flujo en Aspen Plus. Para el craqueador catalítico fluido, los rendimientos de producto y composiciones se basan en datos experimentales obtenidos de la bibliografía. Para la apertura de anillo aromático seguida del hidrocrqueo de gasolina, se ha usado un esquema de reacción en el cual todos los compuestos multiaromáticos se han convertido en BTX y GLP y todos los compuestos nafténicos y parafínicos se han convertido en GLP.

25 En el Ejemplo 1, el aceite de gas al vacío (VGO, por sus siglas en inglés) hidrotratado que se origina a partir del crudo de Daqing se envía a la unidad de craqueo catalítico de alta severidad. Dicha unidad produce una corriente gaseosa, un corte de destilado liviano, un corte de destilado medio y coque. El corte de destilado liviano (las propiedades se muestran en la Tabla 1) se mejora además en el hidrocrqueador de gasolina en una corriente rica en BTXE y una corriente no aromática. El destilado medio, al que también se hace referencia como "aceite liviano de ciclo", se mejora en la unidad de apertura de anillo aromático bajo condiciones que mantienen 1 anillo aromático intacto. El producto rico en aromáticos obtenido en la última unidad se envía al hidrocrqueador de gasolina para mejorar la pureza de BTXE contenido en dicha corriente. Los resultados se proveen en la Tabla 2 según se provee en la presente memoria más abajo.

30

Los productos que se generan se dividen en 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). En términos generales, hay una falta de hidrógeno de 1,3% en peso de la alimentación total.

35

Para el Ejemplo 1, el rendimiento de BTXE es del 16,4% en peso de la alimentación total.

Ejemplo 2

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

40 Un proceso de aromatización es tratar los hidrocarburos C3 y C4 generados por la unidad de craqueo catalítico, la unidad de hidrocrqueo de gasolina y la unidad de apertura de anillo aromático. Diferentes patrones de rendimiento debido a las variaciones en la composición de materias primas (p.ej., contenido olefínico) se han obtenido de la bibliografía y se aplican en el modelo para determinar las especificaciones técnicas del producto con límites de batería (Tabla 2). El hidrógeno generado por la unidad de aromatización (unidad de producción de hidrógeno) puede usarse posteriormente en las unidades que consumen hidrógeno (hidrocrqueador de gasolina y unidad de apertura de anillo aromático).

45

Un aumento notable en el rendimiento de BTXE se obtiene con un aumento simultáneo de la producción de hidrógeno. En términos generales, hay un pequeño excedente de hidrógeno de 0,3% en peso de la alimentación total.

Para el Ejemplo 2, el rendimiento de BTXE es del 46,5% en peso de la alimentación total.

5 Ejemplo 3

El Ejemplo 3 es idéntico al Ejemplo 1 excepto por lo siguiente:

10 La Nafta Virgen Liviana se usa como materia prima para el proceso de craqueo catalítico. Los rendimientos del producto y composiciones que usan esta alimentación se basan en datos experimentales obtenidos de la bibliografía. El uso de materia prima más liviana evita la producción de destilados medios y, por consiguiente, la necesidad de una unidad de apertura de anillo aromático para procesar dicha fracción. Además, hay un aumento dramático del hidrógeno que se produce en comparación con el caso donde se usa VGO (exceso de hidrógeno total de 0,6% en peso de la alimentación total en comparación con una falta de 1,3% en peso de la alimentación total en el Ejemplo 1).

15 Los resultados del producto con límites de batería se proveen en la Tabla 2 según se provee en la presente memoria más abajo.

Para el Ejemplo 3, el rendimiento de BTXE es del 16,0% en peso de la alimentación total.

Ejemplo 4

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

20 Se ha usado la misma materia prima (Nafta Virgen Liviana) que para el ejemplo 3. Por consiguiente, la unidad de apertura de anillo aromático no se requiere en el presente caso. En términos generales, este es el caso con el mayor exceso de hidrógeno: 1,7% en peso de la alimentación total.

Para el Ejemplo 4, el rendimiento de BTXE es del 35,9% en peso de la alimentación total.

Tabla 1. Propiedades de destilado liviano HS-FCC

IBP		C5	°C
FBP		180	°C
Contenido de hidrógeno		10,39	% en peso
Contenido de carbono		88,86	% en peso
Densidad		0,8158	g/ml
Contenido de n-parafina	6,3 % en peso	contenido de nafteno	1,73 % en peso
Contenido de i-parafina	3,77 % en peso	contenido aromático	78,92 % en peso
Contenido de olefinas	9,28 % en peso		

25

Tabla 2. Especificaciones técnicas del producto con límites de batería

PRODUCTOS	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
	% en peso de alimentación			
CO & CO2	0,6%	0,6%	1,1%	1,1%

ES 2 681 801 T3

PRODUCTOS	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
	% en peso de alimentación			
H2*	0,4%	2,0%	0,9%	2,0%
CH4	4,7%	11,0%	13,1%	17,6%
Etileno	9,8%	9,8%	18,4%	18,4%
Etano	5,9%	12,2%	12,6%	17,2%
Propileno	24,6%	0,2%	17,5%	0,2%
Propano	9,6%	2,3%	10,4%	2,5%
1-buteno	9,2%	0,0%	3,1%	0,0%
i-buteno	4,0%	0,0%	3,0%	0,0%
n-butano	3,5%	0,0%	1,0%	0,0%
i-butano	0,0%	0,0%	0,2%	0,0%
GASES	72,2%	38,2%	81,4%	59,0%
NAFTA LIVIANA	2,0%	2,0%	0,0%	0,0%
Benceno	4,7%	12,0%	1,8%	6,7%
Tolueno	6,4%	21,1%	8,1%	17,8%
Xilenos	4,9%	8,9%	6,2%	8,8%
EB	0,4%	4,4%	0,0%	2,6%
BTXE	16,4%	46,5%	16,0%	35,9%
AROMÁTICOS C9	0,9%	4,9%	0,0%	2,6%
COQUE	8,4%	8,4%	2,5%	2,5%

* Las cantidades de hidrógeno que se muestran en la Tabla 1 representan el hidrógeno producido en el sistema y no especificaciones técnicas del producto con límites de batería. El resultado del equilibrio de hidrógeno general puede encontrarse en cada ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir BTX que comprende:
 - (a) sujetar una corriente de alimentación de hidrocarburos al craqueo catalítico en una unidad FCC para producir gasolina de craqueo catalítico y aceite de ciclo;
 - 5 (b) sujetar el aceite de ciclo en presencia de hidrógeno y un catalizador de apertura de anillo aromático a la apertura de anillo aromático para producir BTX; y
 - (c) recuperar BTX de la gasolina de craqueo catalítico.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la apertura de anillo aromático además produce destilado liviano y en donde BTX se recupera de dicho destilado liviano.
- 10 3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde BTX se recupera de la gasolina de craqueo catalítico y/o del destilado liviano mediante la sujeción de dicha gasolina de craqueo catalítico y/o destilado liviano al hidro craqueo.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la apertura de anillo aromático y preferiblemente el hidro craqueo además producen GLP y en donde dicho GLP está sujeto a la aromatización para producir BTX.
- 15 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el craqueo catalítico además produce GLP y en donde dicho GLP producido por el craqueo catalítico está sujeto a la aromatización para producir BTX.
6. El proceso según la reivindicación 5, en donde el propileno y/o butilenos se separan del GLP producido por el craqueo catalítico antes de sujetarse a la aromatización.
- 20 7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el craqueo catalítico es un craqueo catalítico fluido que comprende contactar la corriente de alimentación con un catalizador FCC bajo condiciones FCC, en donde

el catalizador FCC comprende zeolita y en donde

las condiciones FCC comprenden una temperatura de 425-730 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.
- 25 8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el craqueo catalítico es un FCC de alta severidad, preferiblemente que comprende una temperatura de 540-730 °C y un indicador de presión de 10-800 kPa.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3-8, en donde dicho hidro craqueo comprende contactar la gasolina de craqueo catalítico y preferiblemente el destilado liviano en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidro craqueo bajo condiciones de hidro craqueo, en donde

el catalizador de hidro craqueo comprende 0,1-1% en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total del catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una fracción molar de sílice (SiO₂) con respecto a la alúmina (Al₂O₃) de 5-200 y en donde

las condiciones de hidro craqueo comprenden una temperatura de 400-580 °C, un indicador de presión de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹.
- 30 10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde dicha apertura de anillo aromático comprende contactar el aceite de ciclo en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura de anillo aromático bajo condiciones de apertura de anillo aromático, en donde

el catalizador de apertura de anillo aromático comprende un componente de sulfuro de metal o metal de transición y un soporte, preferiblemente que 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 sulfuro de metal o metálico soportado en un sólido ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas y en donde las condiciones de apertura de anillo aromático comprenden una temperatura de 100-600 °C y una presión de 1-12 MPa.
- 40 11. El proceso según la reivindicación 10, en donde el catalizador de apertura de anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación aromática que comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo en un soporte refractario; y un catalizador de clivaje de anillo que comprende un componente de sulfuro de metal o metal de transición y un soporte y en donde las condiciones para la hidrogenación aromática comprenden una temperatura de 100-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de 1-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburo) y en donde el clivaje de anillo comprende una
- 45

temperatura de 200-600 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de 1-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburo).

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-11, en donde la aromatización comprende contactar el GLP con un catalizador de aromatización bajo condiciones de aromatización, en donde

- 5 el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que opcionalmente además comprende 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, un indicador de presión de 100-1000 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹.

- 10 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-12, en donde

el GLP producido por el hidrocrqueo y la apertura de anillo aromático está sujeto a una primera aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos, en donde dicha primera aromatización preferiblemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, un indicador de presión de 100-1000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 0,1-7 h⁻¹; y/o en donde

- 15 el GLP producido por el craqueo catalítico está sujeto a una segunda aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos, en donde dicha segunda aromatización preferiblemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, un indicador de presión de 100-1000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV) de 1-20 h⁻¹.

- 20 14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde uno o más del grupo que consiste en la apertura de anillo aromático, el hidrocrqueo y la aromatización además producen metano y en donde dicho metano se usa como gas de combustión para proveer calor de proceso.

15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la corriente de alimentación de hidrocarburos comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en nafta, queroseno, gasóleo y residuos.

- 25 16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 4-15, en donde la aromatización además produce hidrógeno y en donde dicho hidrógeno se usa en el hidrocrqueo y/o apertura de anillo aromático.

30

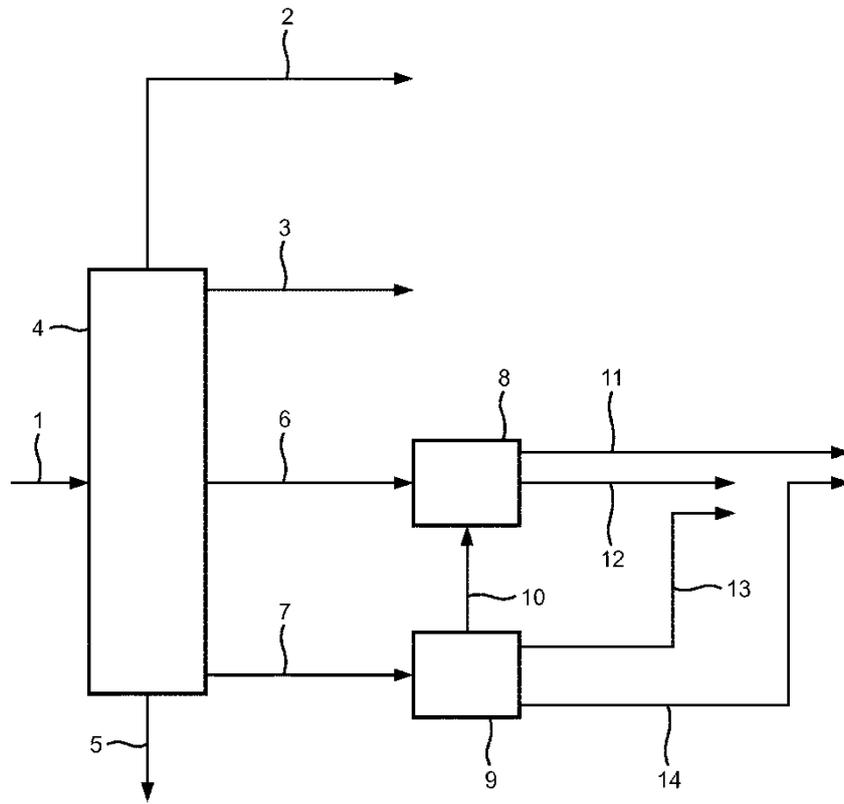


FIG. 1

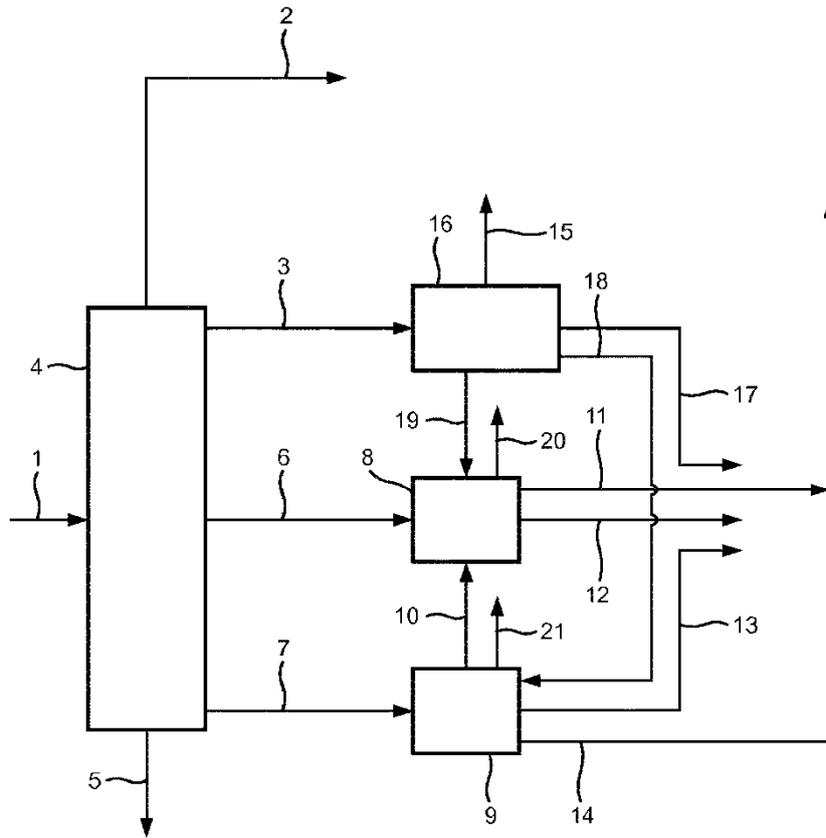


FIG. 2

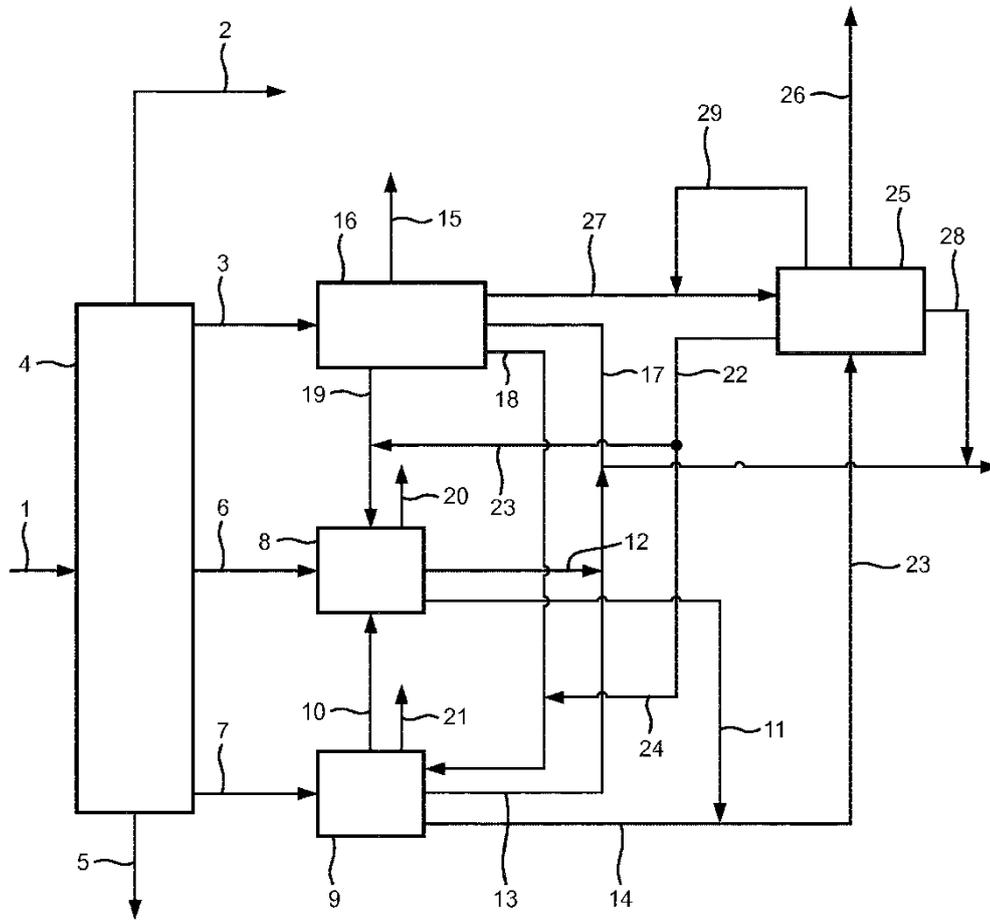


FIG. 3