

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 584**

51 Int. Cl.:

C10G 69/00 (2006.01)

C10G 69/06 (2006.01)

C10G 57/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/EP2014/077246**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14809435 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3110920**

54 Título: **Proceso para producir btx a partir de una fuente de hidrocarburo mixto usando coquización**

30 Prioridad:

25.02.2014 EP 14156609

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

05.11.2018

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(16.7%)**

P.O. Box 5101

Riyadh 11422, SA;

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (16.7%);

WARD, ANDREW MARK (16.7%);

**SCHAERLAECKENS, EGIDIUS JACOBA MARIA
(16.7%);**

WILLIGENBURG VAN, JORIS (16.7%) y

VELASCO PELAEZ, RAUL (16.7%)

72 Inventor/es:

WARD, ANDREW MARK;

SCHAERLAECKENS, EGIDIUS JACOBA MARIA;

VAN WILLIGENBURG, JORIS;

VELASCO PELAEZ, RAUL;

OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA;

NARAYANASWAMY, RAVICHANDER y

RAJAGOPALAN, VIJAYANAND

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 688 584 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 hidrocarburo mixto usando coquización

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir BTX que comprende coquización, apertura de anillo aromático y recuperación de BTX. Además, en la presente memoria se describe un proceso para convertir una corriente de alimentación de dispositivo de coquización en BTX que comprende una unidad de coquización, una unidad de apertura de anillo aromático y una unidad de recuperación de BTX.

10 Previamente se ha descrito que BTX de calidad química se puede producir a partir de una corriente de alimentación mixta que comprende hidrocarburos C5-C12 por medio de contacto de dicha corriente de alimentación en presencia de hidrógeno con un catalizador que tiene actividad de hidrocrqueo/hidrodeshidrosulfuración; véase por ejemplo el documento WO 2013/182534 A1.

15 Un inconveniente principal del proceso del documento WO 2013/182534 A1 es que no resulta particularmente apropiado para convertir corrientes de alimentación de hidrocarburo mixto relativamente pesado, tal como gasóleo de coquizador, en BTX. El documento US 2012/000819 A1 divulga un proceso para la producción de BTX. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para producir BTX a partir de una corriente de hidrocarburos mixtos que tiene un rendimiento mejorado de productos petroquímicos de alto valor, tales como BTX.

20 La solución al problema anterior se logra proporcionando un proceso de acuerdo con la reivindicación 1. En el contexto de la presente invención, sorprendentemente se encontró que el rendimiento de los productos petroquímicos de alto valor, tales como BTX, se puede mejorar por medio del uso de un proceso mejorado como se describe en la presente memoria.

25 En el proceso de la presente invención, se puede usar cualquier composición de hidrocarburos que resulte apropiada como corriente de alimentación para coquización. La corriente de alimentación del coquizador preferentemente comprende un residuo, más preferentemente un residuo de vacío. Sin embargo, también se puede usar crudo de petróleo, tal como crudo de petróleo pesado como corriente de alimentación del coquizador.

30 Preferentemente, la corriente de alimentación del coquizador comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 350 °C o más.

35 Los términos nafta, gasóleo y residuo se usan en la presente memoria con el significado generalmente aceptados de los mismos en el campo de los procesos de refinería de petróleo; véase Alfke et al. (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry y Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. A este respecto, debe apreciarse que puede existir un solapamiento entre las fracciones diferentes de crudo de petróleo debido a la mezcla compleja de compuestos de hidrocarburo formada en el crudo de petróleo y los límites técnicos del proceso de destilación de crudo de petróleo. Preferentemente, el término "nafta", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la fracción de petróleo obtenida por medio de destilación del crudo de petróleo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-200 °C, más preferentemente de aproximadamente 30-190 °C. Preferentemente, la nafta ligera es la fracción que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-100 °C, más preferentemente de aproximadamente 30-90 °C. Nafta pesada preferentemente tiene un intervalo de punto de ebullición de 80-200 °C, más preferentemente de aproximadamente 90-190 °C. Preferentemente, el término "nafta", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la fracción de petróleo obtenida por medio de destilación del crudo de petróleo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180-270 °C, más preferentemente de aproximadamente 190-260 °C.

50 Preferentemente, el término "gasóleo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la fracción de petróleo obtenida por medio de destilación del crudo de petróleo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 250-360°C, más preferentemente de aproximadamente 260-350 °C. Preferentemente, el término "residuo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la fracción de petróleo obtenida por medio de destilación del crudo de petróleo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 340 °C, más preferentemente de más de aproximadamente 350 °C. Preferentemente, el residuo se separa de forma adicional, por ejemplo, usando una unidad de destilación a vacío, para separar el residuo en una fracción de gasóleo a vacío y una fracción de residuo a vacío.

60 El proceso de la invención implica la coquización, que comprende someter la corriente de alimentación del coquizador a condiciones de coquización. Las condiciones del proceso útiles en coquización, también descritas en la presente memoria como "condiciones de coquización", también se determinan fácilmente por parte de la persona experta en la técnica; véase por ejemplo Alfke et al. (2007) loc. cit.

65 El término "coquización" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, de este modo, puede definirse como un proceso (no catalítico) para convertir una corriente de alimentación de hidrocarburos pesados, que preferentemente está seleccionada entre el grupo que consiste en residuo atmosférico y alimentación de residuo a vacío, en un producto gaseoso de hidrocarburos que comprende metano e hidrocarburos C2-C4, nafta

de coquizador, gasóleo de coquizador y coque de petróleo por medio de calentamiento de la corriente de alimentación hasta su temperatura de craqueo térmico; véase Alfke et al. (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; documentos US 4.547.284 y US 20070108036. La fracción C2-C4 de hidrocarburos producida por coquización es una mezcla de parafinas y olefinas. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "nafta de coquizador" se refiere a un destilado ligero producido por medio de coquización que es relativamente rico en hidrocarburos monoaromáticos.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "gasóleo de coquizador" hace referencia a un destilado medio, y opcionalmente también a un destilado pesado, producido por medio de coquización que es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen dos o más anillos aromáticos condensados. Una forma de coquización es la "coquizador retardada" que comprende introducir la corriente de hidrocarburos pesados en el dispositivo de destilación fraccionada donde se condensan los vapores craqueados. Posteriormente, se calienta el producto inferior del dispositivo de destilación fraccionada en un horno hasta una temperatura de 450-550 °C y el efluente craqueado fluye a través de unos tambores de coque, en los cuales se forma y se deposita el coque. Los vapores craqueados procedentes del tambor de coque se pueden separar de forma adicional en un dispositivo de destilación fraccionada.

Los tambores de coque están alternativamente en uso para permitir la retirada de coque. Una forma adicional de coquización es la "coquización fluidizada", que, al contrario que el proceso de coquización retardada, permite la operación en continuo. La coquización fluidizada comprende llevar a cabo la reacción de craqueo en el reactor en un lecho fluido de partículas de coque en el que se inyecta la corriente de alimentación de hidrocarburos pesados. Los finos de coque se retiran de los vapores craqueados en separadores ciclónicos antes de la destilación fraccionada. El coque formado en el reactor puede fluir de forma continua a un dispositivo de calentamiento, en el que se calienta hasta una temperatura de 550-700 °C por medio de combustión parcial en un lecho fluido, a partir del cual se extrae la producción neta de coque. Otra parte de las partículas de coque calientes se devuelven de nuevo al reactor para proporcionar calor de proceso.

Preferentemente, la coquización comprende someter la corriente de alimentación del coquizador a condiciones de coquización, en las que las condiciones de coquización comprenden una temperatura de 450-700 °C y una presión absoluta de 50-800 kPa.

La nafta de coquizador producida en el proceso de la presente invención es relativamente rica en olefinas y diolefinas. Preferentemente, dichas olefinas y diolefinas se separan de los otros hidrocarburos presentes en la nafta de coquizador por medio de extracción; véase por ejemplo el documento US 7.019.188. Las olefinas separadas de este modo se pueden someter a aromatización.

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 tanto consisten completamente en átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; véase, por ejemplo, el documento IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (1997). El término "alcanos" por consiguiente describe alcanos no ramificados ("parafinas-normales" o "n-parafinas" o "n-alcanos") y alcanos ramificados ("iso-parafinas" o "iso-alcanos") pero excluye naftenos (cicloalquenos).

La expresión "hidrocarburos aromáticos" o el término "aromáticos" se conoce muy bien en la técnica. Por consiguiente, la expresión "hidrocarburo aromático" hace referencia a un hidrocarburo cíclicamente conjugado con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de la estructura hipotética localizada (por ejemplo, estructura de Kekulé). El método más común para determinar la aromaticidad de un hidrocarburo concreto es la observación de la diatropicidad en el espectro de RMN 1H, por ejemplo la presencia de desplazamientos químicos dentro del intervalo de 7,2 a 7,3 ppm para los protones del anillo bencénico.

La expresión "hidrocarburos nafténicos" o los términos "naftenos" o "cicloalcanos" se usan en la presente memoria con su significado establecido y por consiguiente describen hidrocarburos cíclicos saturados.

El término "olefina" se usa en la presente memoria con su significado bien establecido. Por consiguiente, olefina se refiere a un compuesto hidrocarburo insaturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferentemente, el término "olefinas" hace referencia a una mezcla que comprende dos o más de etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno y ciclopentadieno.

El término "GLP", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un acrónimo bien establecido para la expresión "gas licuado de petróleo". Generalmente GLP consiste en una mezcla de hidrocarburos C2-C4, es decir, una mezcla de etano, propano y butanos y, dependiendo de la fuente, también etileno, propileno y butilenos.

Tal y como se usa en la presente memoria, el términos "hidrocarburos C#", en la que "#" es un número entero positivo, se usa para describir todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Además, la expresión "hidrocarburos C#+" se usa para describir todas las moléculas de hidrocarburo que tienen # o más átomos de carbono. Por consiguiente, la expresión "hidrocarburos C5+" se usa para describir una mezcla de hidrocarburos que

tienen 5 o más átomos de carbono. La expresión "alcanos C5+", por consiguiente, se refiere a alcanos que tienen 5 o más átomos de carbono.

Las expresiones destilado ligero, destilado medio y destilado pesado se usan en la presente memoria con su significado generalmente aceptado en el campo de los procesos de refinación de petróleo; véase Speight, J. G. (2005) loc. cit. A este respecto, debe apreciarse que puede existir solapamiento entre diferentes fracciones de destilación debido a la mezcla completa de los compuestos de hidrocarburo formada en la corriente de producto producida por medio de las operaciones de unidad de refinación y los límites técnicos al proceso de destilación usado para separar las diferentes fracciones. Preferentemente, un "destilado ligero" es un destilado de hidrocarburos obtenido en un proceso de unidad de refinación que tiene un intervalo de punto de ebullición de 20-200 °C, más preferentemente de aproximadamente 30-190 °C. Con frecuencia, el "destilado ligero" es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático. Preferentemente, un "destilado medio" es un destilado de hidrocarburos obtenido en un proceso de unidad de refinación que tiene un intervalo de punto de ebullición de 180-360 °C, más preferentemente de aproximadamente 190-350 °C. El "destilado ligero" es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen dos anillos aromáticos. Preferentemente, un "destilado pesado" es un destilado de hidrocarburos obtenido en un proceso de unidad de refinación que tiene un intervalo de punto de ebullición de 340 °C, más preferentemente de más de aproximadamente 350 °C. El "destilado pesado" es relativamente rico en hidrocarburos que tienen más de 2 anillos aromáticos. Por consiguiente, se obtiene un destilado procedente de un proceso petroquímico o de refinación como resultado de una conversión química seguida de una destilación fraccionada, por ejemplo, por medio de destilación o mediante extracción, que está en contraste con una fracción de crudo de petróleo.

El proceso de la presente invención implica la apertura de anillo aromático, que comprende poner en contacto el gasóleo de coquizador en presencia de hidrógeno con un catalizador con apertura de anillo aromático en 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", también se determinan fácilmente por parte de la persona experta en la técnica; véase, por ejemplo, el documento US3256176, los documentos US4789457 y US 7.513.988.

La expresión "apertura de anillo aromático" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, de este modo, se puede definir como un proceso para convertir una corriente de alimentación de hidrocarburo que es relativamente rica en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados, tal como gasóleo de coquizador, para producir una corriente de producto que comprende un destilado ligero que es relativamente rico en BTX (gasolina derivada de ARO) y preferentemente GLP. Dicho proceso de apertura de anillo aromático (proceso ARO) se describe, por ejemplo, en los documentos US 3256176 y US4789457. Dichos procesos pueden comprender cualquier reactor catalítico de lecho fijo individual o dos de los citados reactores en serie, junto con una o más unidades de destilación fraccionada para separar los productos deseados del material no convertido y también pueden incorporar la capacidad de reciclar el material no convertido en uno o ambos de los reactores. Los reactores se pueden operar a una temperatura de 200-600 °C, preferentemente 300-400 °C, una presión de 3-35 MPa, preferentemente de 5 a 20 MPa junto con una 5-20 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburo), en la que dicho hidrógeno puede fluir en co-corriente con la materia prima de hidrocarburo o en contra corriente con respecto a la dirección de flujo de la materia prima de hidrocarburo, en presencia de un catalizador funcional dual activo tanto para la hidrogenación-dehidrogenación como para la escisión de anillo, en el que se pueden llevar a cabo dicha saturación de anillo aromático y la escisión de anillo. Los catalizadores usados en dichos procesos comprenden uno o más elementos seleccionados entre el grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma metálica o de sulfuro metálico, sobre un soporte en un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, debe apreciarse que la expresión "sobre un soporte", tal y como se usa en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional para proporcionar un catalizador que combina uno o más elementos con un soporte catalítico. Por medio de adaptación de cualquiera de, o cualquiera combinación de, la composición de catalizador, temperatura de operación, velocidad espacial de operación y/o presión parcial de hidrógeno, se puede conducir el proceso hacia la saturación completa y la posterior escisión de todos los anillos o hacia la conservación de un anillo aromático insaturado y la escisión posterior de todos los anillos menos uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburo que tienen un anillo nafténico y o aromático. En el contexto de la presente invención, es preferible usar un proceso con apertura de anillo aromático que esté optimizado para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y, de este modo, producir un destilado ligero que sea relativamente rico en compuestos de hidrocarburo que tenga un anillo aromático o nafténico. Un proceso con apertura de anillo aromático adicional (proceso ARO) se describe en el documento US 7.513.988. Por consiguiente, el proceso ARO puede comprender una saturación de anillo aromático a una temperatura de 100-500 °C, preferentemente 200-500 °C, más preferentemente 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa junto con un 1-30 % en peso, preferentemente un 5-30 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrogenación aromático y escisión de anillo a una temperatura de 200-600 °C, preferentemente 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa, junto con un 1-20 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de escisión de anillo, en el que dicha saturación de anillo aromático y escisión de anillo pueden llevarse a cabo en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación aromático puede ser un catalizador convencional de hidrogenación/hidrotreamiento tal como un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo en un soporte refractario, típicamente alúmina. El catalizador de escisión de

anillo aromático comprende un metal de transición o un componente de sulfuro metálico y un soporte. Preferentemente, el catalizador comprende uno o más elementos seleccionados entre el grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma metálica o de sulfuro metálico, sobre un soporte en un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, debe apreciarse que la expresión "sobre un soporte", tal y como se usa en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional para proporcionar un catalizador que combina uno o más elementos con un soporte catalizador. Por medio de adaptación de cualquiera de, o cualquiera combinación de, la composición de catalizador, temperatura de operación, velocidad espacial de operación y/o presión parcial de hidrógeno, se puede conducir el proceso hacia la saturación completa y la posterior escisión de todos los anillos o hacia la conservación de un anillo aromático insaturado y la escisión posterior de todos los anillos menos uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburo que tienen un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, es preferible usar un proceso con apertura de anillo aromático que esté optimizado para mantener un anillo aromático intacto y, de este modo, producir un destilado ligero que sea relativamente rico en compuestos de hidrocarburo que tenga un anillo aromático.

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

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

El proceso de la presente invención implica una recuperación de BTX a partir de una nafta de coquizador. Se puede usar cualquier medio convencional para separar BTX de una corriente de hidrocarburos mixtos para recuperar el BTX. Un medio apropiado para la recuperación de BTX implica la extracción con disolvente convencional. La nafta de coquizador y el destilado ligero se pueden someter a "tratamiento de gasolina" antes de la extracción de disolvente. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "tratamiento de gasolina" o "hidrotratamiento de gasolina" se refiere a un proceso en el que una corriente de alimentación de hidrocarburo rico en aromáticos e insaturado, tal como una nafta de coquizador, se hidrata selectivamente para 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 etapa de proceso para mejorar la estabilidad de la corriente de hidrocarburos rica en aromáticos por medio de hidrogenación selectiva de diolefinas y compuestos de alqueno, haciéndola de este modo apropiada para el procesado posterior en una segunda etapa. La primera etapa de hidrogenación se lleva a cabo usando un catalizador de hidrogenación que comprende comúnmente Ni y/o Pd, con o sin promotores, sobre un soporte de alúmina en un reactor de flecho fijo. La primera etapa de hidrogenación se lleva a cabo comúnmente en fase líquida comprende una temperatura de entrada de proceso de 200 °C o menos, preferentemente de 30-100 °C. En una segunda etapa, la corriente de hidrocarburos rica en aromáticos hidrotada en la primera etapa puede procesarse de forma adicional para preparar una materia prima apropiada para la recuperación de aromáticos por medio de hidrogenación selectiva de las olefinas y retirada del azufre por medio de hidrosulfuración. En la hidrogenación de la segunda etapa, se usa comúnmente un catalizador de hidrogenación que comprende elementos seleccionados entre el grupo que consiste en Ni, Mo, Co, W y Pt, con o sin promotores, sobre un soporte de alúmina en un reactor de flecho fijo, en el que el catalizador está en forma de sulfuro. Generalmente, las condiciones de proceso comprenden 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 rico en aromáticos producido por medio de tratamiento de gasolina se somete posteriormente de forma adicional a recuperación de BTX usando extracción con disolvente convencional. En el caso de que la mezcla de hidrocarburos rica en aromáticos que se somete al tratamiento de gasolina tenga bajo contenido en diolefinas y compuestos de alqueno, la corriente de hidrocarburos rica en aromático se puede someter directamente a la hidrogenación de segunda etapa o incluso se puede someter

directamente a la extracción de aromáticos. Preferentemente, la unidad de tratamiento de gasolina es una unidad de hidrocrackeo como se describe en la presente memoria a continuación, que es apropiada para convertir una corriente de alimentación que es rica en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático en BTX purificado.

5 El producto generador en el proceso de la presente invención es BTX. El término "BTX", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a una mezcla de benceno, tolueno y xileno. Preferentemente, el producto generador en el proceso de la presente invención comprende además hidrocarburos aromáticos útiles tales como etilbenceno. Por consiguiente, la presente invención se refiere preferentemente a un proceso para producir una
10 mezcla de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno ("BTXE"). El producto, tal y como se genera, puede ser una mezcla física de los diferentes hidrocarburos aromáticos o puede someterse directamente a separación adicional, por ejemplo, por medio de destilación, para proporcionar 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. Preferentemente, la apertura de anillo aromático además produce un destilado ligero y en la que el BTX se recupera a partir de dicho destilado ligero.
15 Preferentemente, el BTX producido por medio de la apertura de anillo aromático está presente en el destilado ligero. En esta realización, el BTX presente en el destilado ligero se separa de los otros hidrocarburos presentes en dicho destilado ligero por medio de recuperación de BTX.

20 Preferentemente, el BTX se recupera a partir de la nafta de coquizador y/o a partir del destilado ligero sometiendo dicha nafta de coquizador y/o destilado ligero a hidrocrackeo. Seleccionando el hidrocrackeo para la recuperación de BTX, es posible mejorar el rendimiento de BTX del proceso de la presente invención ya que se pueden convertir los hidrocarburos mono-aromáticos diferentes de BTX en BTX por medio de hidrocrackeo.

25 Preferentemente, la nafta de coquizador se hidrotrea antes de someterla a hidrocrackeo para saturar todas las olefinas y diolefinas. Retirando las olefinas y diolefinas de la nafta de coquizador, se puede controlar mejor la exoterma durante el hidrocrackeo, mejorando de este modo la operabilidad. Más preferentemente, las olefinas y diolefinas se separan de la nafta de coquizador usando métodos convencionales tales como los descritos en el documento US 7.019.188 y el documento WO 01/59033 A1. Preferentemente, las olefinas y diolefinas, que se separan a partir de la nafta de coquizador, se somete a aromatización, mejorando de este modo el rendimiento de
30 BTX del proceso de la presente invención.

El proceso de la presente invención puede implicar hidrocrackeo, que comprende poner en contacto la nafta de coquizador y preferentemente el destilado ligero en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrackeo bajo condiciones de hidrocrackeo. Las condiciones del proceso útiles para el hidrocrackeo, también descritas en la presente memoria como "condiciones de hidrocrackeo", también se determinan fácilmente por parte de la persona experta en la técnica; véase Alfke et al. (2007) loc. cit. Preferentemente, la nafta de coquizador se somete a hidrotreamiento de gasolina como se ha descrito en la presente memoria anteriormente antes de someter a hidrocrackeo. Preferentemente, los hidrocarburos C9+ presentes en la corriente de producto hidrocrackeado se reciclan a cualquier dispositivo de hidrocrackeo o, preferentemente, a apertura de anillo aromático.

40 El término "hidrocrackeo" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, de este modo, puede definirse como un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de una presión parcial de hidrógeno elevada; véase por ejemplo Alfke et al. (2007) loc. cit. El producto de este proceso son hidrocarburos saturados y, depende de las condiciones de reacción tales como temperatura, presión y velocidad espacial y actividad del catalizador, hidrocarburos aromáticos incluyendo BTX. Generalmente, las condiciones de proceso usadas para el hidrocrackeo incluyen 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 hidrocrackeo transcurren a través de un mecanismo bifuncional que requiere una función de ácido, que proporciona el craqueo y la isomerización y que proporciona la ruptura y/o reordenamiento de los enlaces carbono-carbono presentes en los compuestos de hidrocarburo presentes en la corriente de alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos catalizadores usados para el proceso de hidrocrackeo se forman por medio de combinación de diversos metales de transición, o sulfuros metálicos con el soporte sólido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice, magnesio y zeolitas.

55 Preferentemente, el BTX se recupera a partir de la nafta de coquizador y/o a partir del destilado ligero sometiendo dicha nafta de coquizador y/o destilado ligero a hidrocrackeo de gasolina. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocrackeo de gasolina" o "GHC" hace referencia a un proceso de hidrocrackeo que es particularmente apropiado para convertir una corriente de alimentación de hidrocarburos -tales como nafta de coquizador- en GLP y BTX, en el que dicho proceso se optimiza para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos presentes en la corriente de alimentación de GHC, pero para retirar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. Por consiguiente, el producto principal del hidrocrackeo de gasolina es BTX y el proceso se puede optimizar para proporcionar BTX de calidad química. Preferentemente, la corriente de alimentación de hidrocarburo que se somete a hidrocrackeo de gasolina además comprende un destilado ligero. Más preferentemente, la corriente de alimentación que se somete a hidrocrackeo de gasolina preferentemente no comprende más de un 1 % en peso de hidrocarburos que tengan más de un anillo aromático.

65

Preferentemente, las condiciones de hidrocrqueo de gasolina incluyen una temperatura de 300-580 °C, más preferentemente de 400-580 °C e incluso más preferentemente de 430-530 °C. Se deben evitar temperaturas más bajas ya que la hidrogenación del anillo aromático se vuelve favorable, a menos que emplee un catalizador de hidrocrqueo específicamente adaptado. Por ejemplo, en caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduzca la actividad de hidrogenación del catalizador, tal como estaño, plomo o bismuto, se pueden seleccionar temperaturas más bajas para el hidrocrqueo de gasolina; véase por ejemplos los documentos WO 02/44306 A1 y WO 2007/055488. En el caso de que la temperatura de reacción sea demasiado elevada, el rendimiento de GLPs (especialmente propano y butanos) disminuye y aumenta el rendimiento de metano. Debido a que la actividad del catalizador puede disminuir durante la vida del mismo, resulta ventajoso aumentar la temperatura del reactor gradualmente durante la vida del catalizador para mantener la tasa de conversión de hidrocrqueo. Esto significa que la temperatura óptima al comienzo del ciclo de operación preferentemente está en el extremo inferior del intervalo de temperatura de hidrocrqueo. La temperatura óptima del reactor aumenta a medida que el catalizador se desactiva ya que al final del ciclo (poco antes de sustituir o regenerar el catalizador), preferentemente la temperatura está seleccionada en el extremo superior del intervalo de la temperatura de hidrocrqueo.

Preferentemente, el hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburo se lleva a cabo a una presión manométrica de 0,3-5 MPa, más preferentemente a una presión manométrica de 0,6-3 MPa, de forma particularmente preferida 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, se puede aumentar la conversión de no aromáticos C5+, pero también aumenta el rendimiento de metano y la hidrogenación de anillos aromáticos hasta especies de ciclohexano que se pueden craquear hasta especies de GLP. Esto tiene como resultado la reducción del rendimiento aromático a medida que aumenta la presión y, debido a que determinados ciclohexano y su isómero metilciclopentano, no está completamente sometidos a hidrocrqueo, existe un valor óptimo de pureza del benceno resultante a una presión de 1,2-1,6 MPa.

Preferentemente, el hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburo se lleva a cabo a una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) 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 elevada, no todos los componentes de parafina que co-ebullen con BTX experimenta hidrocrqueo, de manera que no será posible lograr la especificación de BTX por medio de destilación simple del producto del reactor. A una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento de metano aumenta a costa de propano y butano. Seleccionando la Velocidad Espacial Horaria en Peso óptima, sorprendentemente se encontró que se logra una reacción suficientemente completa de los componente que co-ebullen con benceno para producir BTX específico sin necesidad del reciclaje de líquido.

Preferentemente, el hidrocrqueo comprende poner en contacto la nafta de coquizador y preferentemente el destilado ligero en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrqueo bajo condiciones de hidrocrqueo, en el que, el catalizador de hidrocrqueo comprende un 0,1-1 % en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO₂) con respecto a alúmina (Al₂O₃) de 5-200 y en el que las condiciones de hidrocrqueo comprenden una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹. Preferentemente, el metal de hidrogenación es al menos un elemento seleccionado entre el Grupo 10 de la tabla periódica de los Elementos, lo más preferentemente Pt. Preferentemente, la zeolita es MFI. Preferentemente se usa una temperatura de 420-550 °C, una presión manométrica de 600-3000 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 1000-2000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,4-10 h⁻¹.

Una ventaja de escoger este catalizador específico de hidrocrqueo como se describe anteriormente en la presente memoria es que no se requiere desulfuración alguna de la corriente de alimentación hasta el hidrocrqueo.

Por consiguiente, las condiciones preferidas de hidrocrqueo de gasolina incluyen 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. Más preferentemente, las condiciones de hidrocrqueo de 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. de forma particularmente preferida, las condiciones de hidrocrqueo de 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 de anillo aromático y preferentemente el hidrocrqueo además produce GLP y en el que dicho GLP está sometido a aromatización para producir BTX.

El proceso de la invención implica la aromatización, que comprende poner en contacto 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", también se determinan fácilmente por parte de la persona experta en la técnica; véase Encyclopaedia of Hydrocarbons (2006) Vol II, Capítulo 10,6, págs. 591-614.

Sometiendo a aromatización parte o la totalidad de GLP producido mediante hidrocrqueo, se puede mejorar el rendimiento de aromáticos del proceso integrado. Además de ello, se produce hidrógeno por medio de dicha aromatización, que se puede usar como corriente de alimentación para los procesos que consumen hidrógeno tales como la apertura de anillo aromático y/o la recuperación de aromáticos.

El término "coquización" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, de este modo, 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; véase por ejemplo los documentos US 4.056.575; US 4.157.356; US 4.180.689; Micropor. Mesopor. Mater 21, 439; documentos WO 2004/013095 A2 y WO 2005/08515 A1. Por consiguiente, el catalizador de aromatización puede comprender una zeolita, preferentemente seleccionada entre el grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L y puede comprender además uno o más elementos seleccionados entre el grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt. En caso de que la corriente de alimentación comprenda hidrocarburos alifáticos C3-C5, se prefiere una zeolita ácida. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "zeolita ácida" hace referencia a una zeolita en su forma protónica por defecto. En el caso de que la corriente de alimentación comprenda principalmente hidrocarburos C6-C8, se prefiere una zeolita no ácida. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "zeolita no ácida" hace referencia a una zeolita que está sometida a intercambio con base, preferentemente con un metal alcalino o metales alcalino térreos tales como cesio, potasio, sodio, rubidio, bario, calcio, magnesio y mezclas de los mismos, para reducir la acidez. El intercambio con base puede tener lugar durante la síntesis de la zeolita con un metal alcalino o metal alcalino térreo que se añade como 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 se somete a intercambio de base en el sentido de que la mayoría o la totalidad de los cationes asociados a aluminio son metal alcalinos o metales alcalino térreos. Un ejemplo de relación molar de base: aluminio en la zeolita tras el intercambio de base es de al menos aproximadamente 0,9. Preferentemente, el catalizador está seleccionado entre el grupo que consiste en HZSM-5 (en el que 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, una presión manométrica de 100-1000 kPa, preferentemente de una presión manométrica 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.

Preferentemente, la aromatización comprende poner en contacto GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en el que el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada entre el grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que opcionalmente comprende uno o más elementos seleccionados entre el grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt y en el que las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 400-600 °C, preferentemente 450-550 °C, más preferentemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1000 kPa, preferentemente de una presión manométrica 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 coquización además produce GLP y en el que dicho GLP producido por medio de coquización se somete a aromatización para producir BTX.

Preferentemente, únicamente parte del GLP producido en el proceso de la presente invención (por ejemplo, producido por uno o más seleccionados entre el grupo que consiste en apertura de anillo aromático, hidrocrqueo o coquización) está sometido a aromatización para producir BTX. La parte de GLP que no está sometida a aromatización puede estar sujeta a síntesis de olefina, por ejemplo bajo pirólisis o, preferentemente, deshidrogenación. Preferentemente, el GLP producido por medio de hidrocrqueo y apertura de anillo aromático se somete a una primera aromatización que está optimizada hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos.

Preferentemente, dicha primera aromatización preferentemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 450-550 °C, preferentemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1000 kPa, preferentemente de una presión manométrica 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 medio de coquización se somete a una segunda aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos.

Preferentemente, dicha segunda aromatización preferentemente comprende 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 100-1000 kPa, preferentemente de una presión manométrica 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 hidrocarburo aromático formado a partir de las corrientes de alimentación olefínicas puede comprender menos benceno y más xilenos y aromáticos C9+ que el producto líquido resultante de las corrientes de alimentación parafínicas. Se puede observar un efecto similar cuando se aumenta la presión del proceso. Se encontró que las corrientes de alimentación de aromatización olefínicas son apropiadas para una operación de presión elevada cuando se comparan con un proceso de aromatización que usa corrientes de alimentación de hidrocarburo parafínico, lo cual tiene como resultado una conversión elevada. Con respecto a la corriente de alimentación parafínica y el proceso de baja presión, se puede compensar el efecto negativo de la presión sobre la selectividad de los aromáticos por medio de selectividades aromáticas mejoradas para las corrientes de aromatización olefínicas.

Preferentemente, se separan propileno y/o butilenos del GLP producido por medio de coquización antes de someter a aromatización.

5 Los medios y métodos para separar propileno y/o butilenos de las corrientes mixtas de hidrocarburos C2-C4 se conocen bien en la técnica y pueden implicar la destilación y/o extracción; véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 6, Capítulo "Butadiene", 388-390 y Vol. 13, Capítulo "Ethylene", pág. 512.

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

15 Preferentemente, el GLP producido por medio de hidrocrqueo y apertura de anillo aromático se somete a una primera aromatización que está optimizada hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos. Preferentemente, dicha primera aromatización preferentemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 450-550 °C, preferentemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1000 kPa, preferentemente de una presión manométrica de 200-500 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,5-7 h⁻¹, preferentemente, de 1-5 h⁻¹. Preferentemente el GLP producido por medio de coquización se somete a una segunda aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos. Preferentemente, dicha segunda aromatización preferentemente comprende 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 100-1000 kPa, preferentemente de una presión manométrica de 200-700 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 1-20 h⁻¹, preferentemente, de 2-4 h⁻¹.

25 Se encontró que el producto de hidrocarburo aromático formado a partir de las corrientes de alimentación olefínicas puede comprender menos benceno y más xilenos y aromáticos C9+ que el producto líquido resultante de las corrientes de alimentación parafínicas. Se puede observar un efecto similar cuando se aumenta la presión del proceso. Se encontró que las corrientes de alimentación de aromatización olefínicas son apropiadas para una operación de presión elevada cuando se comparan con un proceso de aromatización que usa corrientes de alimentación de hidrocarburo parafínico, lo cual tiene como resultado una conversión elevada. Con respecto a la corriente de alimentación parafínica y el proceso de baja presión, se puede compensar el efecto negativo de la presión sobre la selectividad de los aromáticos por medio de selectividades aromáticas mejoradas para las corrientes de aromatización olefínicas.

35 Preferentemente, uno o más del grupo que consiste en coquización, hidrocrqueo y apertura de anillo aromático, y opcionalmente aromatización, producen de forma adicional metano y en el que dicho metano se usa como gas combustible para proporcionar calor de proceso. Preferentemente, dicho gas combustible se puede usar para proporcionar calor de proceso al hidrocrqueo, apertura de anillo aromático y aromatización. Preferentemente, el calor de proceso para la coquización se proporciona por medio de coque de petróleo producido por coquización.

40 Preferentemente, la aromatización además produce hidrógeno y en el que dicho hidrógeno se usa en el hidrocrqueo y/o la apertura de anillo aromático.

45 Un esquema de flujo de proceso representativo que ilustra realizaciones particulares para llevar a cabo el proceso de la presente invención se describe en la Figura 1. Se comprende que la Figura 1 está presente como ilustración de la invención y/o de los principios implicados. En la presente memoria, se describe una instalación de proceso apropiada para llevar a cabo el proceso de la invención. La instalación del proceso y el proceso tal y como se llevan a cabo en dicha instalación de proceso vienen particularmente representados en la figura 1 (Figura 1).

50 Por consiguiente, en la presente memoria se describe una instalación de proceso para producir BTX que comprende una unidad de coquizado (2) que comprende una entrada para una corriente de alimentación de coquizador (1) y una salida para la nafta de coquizador (5) y una salida para el gasóleo de coquizador (6); una unidad (10) de apertura de anillo aromático que comprende una entrada para el gasóleo de coquizador (6) y una salida para BTX (19); y una unidad (9) de recuperación de BTX que comprende una entrada para la nafta de coquizador (5) y una salida para BTX (16).

55 Este aspecto de la descripción viene representado en la figura 1 (Figura 1).

60 Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "una entrada para X" o "una salida de X", en el que "X" es una fracción concreta de hidrocarburo o similar hace referencia a una entrada o salida de una corriente que comprende dicha fracción de hidrocarburo o similar. En el caso de que la salida para X esté conectada directamente a una unidad de refinería aguas abajo que comprende una entrada para X, dicha conexión directa puede comprender unidades adicionales tales como intercambiadores de calor, unidades de separación y/o purificación para retirar los compuestos no deseados presentes en dicha corriente y similares.

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

La unidad (10) de apertura de anillo aromático preferentemente tiene de forma adicional una salida para el destilado ligero (17) que se alimenta a la unidad (9) de recuperación de BTX. El BTX producido en la unidad (10) de apertura de anillo aromático puede estar separada del destilado ligero para formar una salida para BTX (19).

5 Preferentemente, el BTX producido en la unidad (10) de apertura de anillo aromático está comprendida en el destilado ligero (17) y se separa de dicho destilado ligero en la unidad (9) de recuperación de BTX.

La unidad (2) de coquización preferentemente tiene de forma adicional una salida para el gas combustible (3) y/o una salida para GLP (4). Además, la unidad de coquización (2) preferentemente tiene una salida para el coque (7).

10 La unidad (10) de apertura de anillo aromático preferentemente tiene de forma adicional una salida de gas combustible (18) y/o una salida de GLP (20). La unidad (9) de recuperación de BTX preferentemente comprende de forma adicional una salida de gas combustible (14) y/o una salida de GLP (15).

15 Preferentemente, la instalación de proceso de la presente invención comprende además una unidad de aromatización (8) que comprende una entrada de GLP (4) y una salida de BTX producidos por medio de aromatización (22).

20 El GLP alimentado a la unidad de aromatización (8) se produce preferentemente por medio de la unidad de coquizador (2), pero también se puede producir por medio de otras unidades tales como la unidad (10) de apertura de anillo aromático y/o la unidad (9) de recuperación de BTX. La unidad (8) de recuperación de BTX preferentemente comprende de forma adicional una salida de gas combustible (13) y/o una salida de GLP (21). Preferentemente, la unidad de aromatización (8) comprende de forma adicional una salida para hidrógeno que se alimenta a la unidad (12) de apertura de anillo aromático y/o una salida de hidrógeno que se alimenta a la unidad (11) de recuperación de BTX.

25 Las referencias numéricas siguientes se usan en la Figura 1:

- 1 corriente de alimentación de coquizador
- 2 unidad de coquizador
- 3 gas combustible producido por medio de coquización
- 4 GLP producido por coquización
- 5 nafta de coquizador
- 6 gasóleo de coquizador
- 7 coque
- 8 unidad de aromatización
- 9 unidad de recuperación de BTX
- 10 unidad de apertura de anillo aromático
- 11 hidrógeno producido por medio de aromatización que se alimenta a la recuperación de BTX
- 12 hidrógeno producido por medio de aromatización que se alimenta a la apertura de anillo aromático
- 13 gas combustible producido por medio de aromatización
- 14 gas combustible producido por medio de recuperación de BTX
- 15 GLP producido por medio de recuperación de BTX
- 16 BTX producidos por medio de recuperación de BTX
- 17 destilado ligero producido por medio de apertura de anillo aromático
- 18 gas combustible producido por medio de apertura de anillo aromático
- 19 BTX producidos por medio de apertura de anillo aromático
- 20 GLP producido por medio de apertura de anillo aromático
- 21 GLP producido por aromatización
- 22 BTX producidos por aromatización

30 Se aprecia que la invención hace referencia a todas las posibles combinaciones de características descritas en la presente memoria, en particular las características citadas en las reivindicaciones.

35 Se aprecia además que el término "comprender" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se comprende que una descripción de un producto que comprende determinados componentes también divulga un producto que consiste en estos componentes. De manera similar, también se comprende que una descripción de un proceso que comprende determinadas etapas también divulga un proceso que consiste en estas etapas.

A continuación, se ilustra la presente invención mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Los datos experimentales que se proporcionan en la presente memoria se obtuvieron por medio de modelado en diagrama de flujo en Aspen Plus. Para el coquizador retardado, los rendimientos de producto y las composiciones se basan en datos experimentales obtenidos a partir de la bibliografía. Para la apertura de anillo aromático seguido de hidrocrackeo de gasolina se ha usado un esquema de reacción en el que se convierten todos los compuestos multi aromáticos en BTX y GLP y todos los compuestos nafténicos y parafínicos en GLP.

En el Ejemplo 1, se envía un residuo de vacío Urals a un coquizador retardado. Esta unidad produce una corriente gaseosa, un corte de destilado ligero, un corte de destilado medio y coque. El corte de destilado ligero que consiste en nafta ligera y nafta pesada (propiedades mostradas en la Tabla 1) se mejoran de forma adicional en el dispositivo de hidrocrackeo de gasolina para dar lugar a una corriente rica en BTXE y una corriente no aromática. El destilado medio que consiste en gasóleo de coquizador ligero y gasóleo de coquizador pesado (propiedades mostradas en la Tabla 1) se mejora en la unidad de apertura de anillo aromático en condiciones que mantienen intacto 1 anillo aromático. El producto rico en aromáticos obtenido en la unidad última se envía al dispositivo de hidrocrackeo de gasolina para mejorar la pureza del BTXE presente en esta corriente. A continuación se muestran los resultados en la Tabla 2 siguiente.

Los productos que se generan se dividen en sustancias petroquímicas (olefinas y BTXE, que es un acrónimo de BTX + etilbenceno) y otros productos (hidrógeno, metano, fracciones pesadas que comprenden C9 y compuestos aromáticos pesados y coque).

Para el Ejemplo 1, el rendimiento de BTXE es de 35,2 % en peso de la corriente de alimentación total.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 es idéntico al Ejemplo 1 exceptuando lo siguiente:

Los hidrocarburos C3 y C4 generados en unidades diferentes del complejo total se alimentan en una unidad de aromatización en la que se producen BTXE (producto), aromáticos C9+ y gases. Se obtuvieron diferentes patrones de rendimiento debido a variaciones de la composición de las materias primas (por ejemplo, contenido olefínico) a partir de la bibliografía y se aplicaron al modelo para determinar el listado de producto límite-batería (Tabla 2).

El hidrógeno generado por medio de la unidad de aromatización (unidad de producción de hidrógeno) se puede usar posteriormente en las unidades de consumo de hidrógeno (dispositivo de hidrocrackeo de gasolina y apertura de anillo aromático).

Para el Ejemplo 2, el rendimiento de BTXE es de un 47,1 % en peso de la corriente de alimentación total.

Tabla 1. Propiedades de las nafta de coquizador retardado y gasóleos

FRACCIÓN	INTERVALO DE EBULLICIÓN	PESO ESPECÍFICO (kg/l)	PONA* (% en peso)
Nafta Ligera	C5-82 °C	0,6702	48/45/6/1
Nafta Pesada	82-177 °C	0,7569	36/32/14/18
Gasóleo de Coquizador Ligero	177-343°C	0,8535	29/22/21/28
Gasóleo de Coquizador Pesado	343 °C y más pesado	0,9568	26/19/9/46

* PONA indica el contenido parafínico/nafténico y aromático, respectivamente

Tabla 2. PRODUCTOS

Listado de producto límite-batería	Ejemplo 1	Ejemplo 2
	% en peso de la corriente de alimentación	% en peso de la corriente de alimentación
H2*	0,0 %	0,8 %
CH4	0,9 %	4,1 %
Etileno	0,7 %	0,7 %
Etano	6,3 %	9,5 %
Propileno	2,6 %	0,1 %

ES 2 688 584 T3

Listado de producto límite-batería	Ejemplo 1	Ejemplo 2
	% en peso de la corriente de alimentación	% en peso de la corriente de alimentación
Propano	18,8 %	8,6 %
1-buteno	1,6 %	0,1 %
i-buteno	0,3 %	0,0 %
n-butano	4,9 %	0,0 %
i-butano	1,2 %	0,0 %
GASES	37,2 %	23,8 %
Benceno	8,8 %	12,1 %
Tolueno	13,2 %	18,9 %
Xilenos	10,7 %	12,1 %
EB	2,5 %	3,9 %
BTXE	35,2 %	47,1 %
AROMÁTICOS C9	0,5 %	2,0 %
COQUE	27,1 %	27,1 %

* Las cantidades de hidrógeno mostradas en la Tabla 1 representan el hidrógeno producido en el sistema y no el listado de producto límite-batería.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir BTX que comprende:

- 5 (a) someter una corriente de alimentación de coquizador que comprende hidrocarburos pesados a coquización para producir nafta de coquizador y gasóleo de coquizador;
 (b) someter gasóleo de coquizador a apertura de anillo aromático para producir BTX; y
 (c) recuperar BTX a partir de la nafta de coquizador, en el que la coquizador además produce GLP

10 en el que dicho GLP producido por medio de coquización se somete a aromatización para producir BTX.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la apertura de anillo aromático además produce un destilado ligero y en el que el BTX se recupera a partir de dicho destilado ligero.

15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que, el BTX se recupera a partir de la nafta de coquizador y/o a partir del destilado ligero sometiendo dicha nafta de coquizador y/o destilado ligero a hidrocrqueo.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la apertura de anillo aromático y preferentemente el hidrocrqueo además producen GLP y en el que dicho GLP está sometido a aromatización para producir BTX.

20

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que se separan propileno y/o butilenos del GLP producido por medio de coquización antes de someter a aromatización.

25 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la coquización comprende someter la corriente de alimentación del coquizador a condiciones de coquización, en las que las condiciones de coquización comprenden una temperatura de 450-700 °C y una presión absoluta de 50-800 kPa.

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en el que el hidrocrqueo comprende poner en contacto la nafta de coquizador y preferentemente el destilado ligero en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocrqueo bajo condiciones de hidrocrqueo, en las que el catalizador de hidrocrqueo comprende un 0,1-1 % en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO₂) con respecto a alúmina (Al₂O₃) de 5-200 y en el que las condiciones de hidrocrqueo comprenden una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹.

30

35

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

40

45

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el catalizador con apertura de anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación aromático que comprende uno o más elementos seleccionado entre el grupo que consiste en Ni, W y Mo en un soporte refractario; y un catalizador de escisión de anillo que comprende un metal de transición o un componente de sulfuro metálico y un soporte y en el que las condiciones para la hidrogenación aromática comprenden una temperatura de 100-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de un 1-30 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburo) y en el que la escisión de anillo comprende una temperatura de 200-600 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de un 1-20 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburo).

50

55

10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-9, en el que la aromatización comprende poner en contacto GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en las que el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada entre el grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que opcionalmente comprende uno o más elementos seleccionados entre el grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt y en el que las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica de 100-1000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h⁻¹.

60

65

- 5 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-10, en las que el GLP producido por medio de hidro craqueo y apertura de anillo aromático se somete a una primera aromatización que está optimizada hacia la aromatización de hidrocarburos parafínicos, en el que dicha primera aromatización preferentemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica de 100-1000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,5-7 h⁻¹; y/o donde el GLP producido por medio de coquización se somete a una segunda aromatización que se optimiza hacia la aromatización de hidrocarburos olefínicos, en la que dicha segunda aromatización preferentemente comprende las condiciones de aromatización que comprenden una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica de 100-1000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 1-20 h⁻¹.
- 10 12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que uno o más del grupo que consiste en coquización, hidro craqueo y apertura de anillo aromático, y opcionalmente aromatización, producen de forma adicional metano y en el que dicho metano se usa como gas combustible para proporcionar calor de proceso.
- 15 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la corriente de alimentación del coquizador comprende hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 350 °C o más.
- 20 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-13, en el que la aromatización además produce hidrógeno y en el que dicho hidrógeno se usa en el hidro craqueo y/o la apertura de anillo aromático.

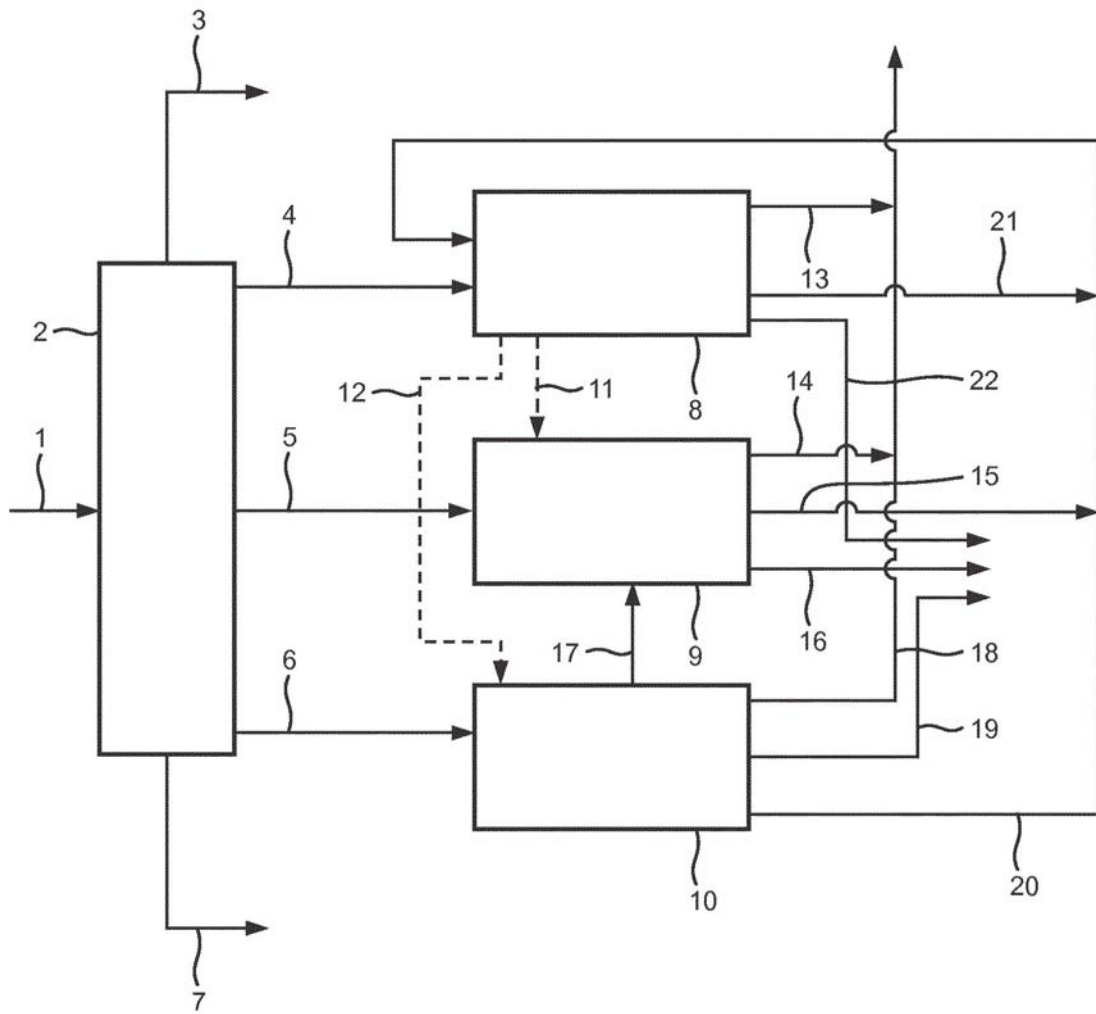


FIG. 1