

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 371**

51 Int. Cl.:

C07C 4/06	(2006.01)	C10G 69/04	(2006.01)
C07C 6/12	(2006.01)	C10G 69/12	(2006.01)
C07C 15/24	(2006.01)	C10G 11/05	(2006.01)
C07C 15/08	(2006.01)		
C07C 11/06	(2006.01)		
C07C 11/08	(2006.01)		
C10G 29/20	(2006.01)		
C10G 45/44	(2006.01)		
C10G 45/48	(2006.01)		
C10G 57/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2010 PCT/KR2010/008418**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12070706**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10859896 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2644584**

54 Título: **Procedimiento para producir productos aromáticos y productos olefinicos de alto valor añadido a partir de una fracción de petróleo que contiene compuestos aromáticos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2018

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

72 Inventor/es:
**KIM, HONG CHAN;
KIM, SUNG WON;
KIM, YONG SEUNG;
OH, SANG HUN;
KANG, SOO KIL;
LEE, HYUCK JAE;
KIM, CHEOL JOONG;
KIM, GYUNG ROK;
CHOI, SUN y
PARK, SAM RYONG**

74 Agente/Representante:
DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 692 371 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

Procedimiento para producir productos aromáticos y productos olefínicos de alto valor añadido a partir de una fracción de petróleo que contiene compuestos aromáticos.

5

Sector técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir productos aromáticos valiosos (benceno/tolueno/xileno) y productos olefínicos a partir de fracción de petróleo que contiene compuestos aromáticos que comprenden aceites hidrocarbonados.

10

Técnica anterior

A nivel mundial, la demanda de productos aromáticos, tales como el benceno, el tolueno y el xileno, está aumentando en un promedio anual del 4 al 6%. Es decir, la demanda de productos aromáticos está aumentando rápidamente hasta tal punto que la tasa de aumento de la demanda de compuestos aromáticos se aproxima a dos veces la tasa de aumento del PIB y tres veces la tasa de aumento de la demanda de productos derivados del petróleo. Particularmente, este aumento de la demanda está causado por el aumento de la demanda de productos aromáticos en China.

15

Convencionalmente, los productos aromáticos (benceno/tolueno/xileno) se han producido por hidrotratamiento y extracción de gasolina de pirólisis producida junto con los productos principales de la fracción básica del petróleo, tales como etileno, propileno y similares en un centro de craqueo de nafta utilizando nafta como materia prima, o mediante el reformado a partir de un proceso catalítico de reformado y separación de nafta.

20

Sin embargo, debido al rápido aumento de la demanda de compuestos aromáticos, el suministro de nafta en el mercado mundial, incluso en China, se ha vuelto cada vez más difícil desde el 2007. Además, las tecnologías convencionales para producir productos aromáticos no pueden seguir el ritmo del aumento de la demanda de productos aromáticos, debido a que utilizan únicamente nafta, que es una fracción del petróleo que tiene solo un intervalo de ebullición reducido del petróleo crudo. Por lo tanto, se requieren materias primas para productos aromáticos, que puedan reemplazar a la nafta.

25

30

Mientras tanto, el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) es un proceso típico para producir gasolina a partir de petróleo pesado. Recientemente, se han llevado a cabo en gran medida muchos FCC.

Los productos típicos obtenidos por FCC pueden incluir propileno, MTBE, alquilato, LCN (nafta ligera craqueada), HCN (nafta craqueada pesada), LCO (petróleo de ciclo ligero), SLO (petróleo de suspensión) y similares. Estos productos se utilizan respectivamente como materias primas de resinas sintéticas, una fracción que contiene oxígeno para gasolina, una fracción de alto octanaje para gasolina, un agente de composición para gasolina, un agente de composición para el petróleo diésel/pesado, un agente de composición para el petróleo pesado, y similares.

35

40

Sin embargo, en todo el mundo, los estándares de calidad para la gasolina y el diésel son cada vez más estrictos. A medida que la regulación del contenido de aromáticos en el diésel se vuelve más estricta, se requiere un tratamiento adicional de los productos semielaborados de FCC mencionados anteriormente. Sin embargo, entre estos productos FCC semiprocesados, LCO (petróleo de ciclo ligero) incluye una gran cantidad (70% o más) de componentes aromáticos que tienen uno o más anillos, por lo que el tratamiento adicional de LCO requiere un alto consumo de hidrógeno, aumentando de esta manera enormemente su coste de utilización.

45

Además, el LCO no es adecuado como materia prima en un proceso de producción aromática convencional que utiliza nafta, porque los compuestos aromáticos pesados de dos o más anillos deben convertirse en compuestos aromáticos de un anillo, y deben eliminarse los componentes de envenenamiento del catalizador, tales como azufre y nitrógeno, aunque puede ser posible utilizar LCO para producir productos aromáticos en lugar de nafta.

50

Sin embargo, tal como se ha mencionado anteriormente, considerando el rápido aumento de la demanda de compuestos aromáticos y la falta en el suministro de nafta, se espera que los problemas acuciantes en las industrias de refino de petróleo y de producción de compuestos aromáticos se resuelvan simultáneamente induciendo la producción de compuestos aromáticos utilizando una fracción de petróleo que incluya compuestos aromáticos, tal como LCO y similares, producidos en el proceso de FCC.

55

La patente de U.S. No. 4,585,545 da a conocer un procedimiento para producir gasolina de alto octanaje que contiene una gran cantidad de componentes aromáticos utilizando LCO (petróleo de ciclo ligero) obtenido a partir de FCC. Sin embargo, la gasolina a partir de este procedimiento no tiene un producto de alto valor añadido porque incluye una gran cantidad de compuestos aromáticos de bajo valor. Además, este procedimiento es ineficaz como una tecnología de reformado de combustible debido a que, últimamente, los aspectos de regulación ambiental han atraído considerable más atención en comparación con la cuestión de un aumento en el número de octano de la gasolina.

60

65

Además, la Patente de U.S. No. 6,565,739 da a conocer un procedimiento para producir nafta y olefina ligera utilizando LCO obtenido de FCC. Sin embargo, la nafta producida por este procedimiento incluye una cantidad muy pequeña de componentes aromáticos, porque los componentes aromáticos se saturan completamente en un proceso de hidrogenación intermedio. Por lo tanto, este procedimiento no es adecuado para resolver los problemas mencionados anteriormente.

Además, el documento WO 2009/008876 A1 da a conocer un proceso que comprende hidrocrackeo para la conversión de una materia prima de hidrocarburos para producir compuestos de xileno. Sin embargo, el hidrocrackeo de este procedimiento no produce olefinas.

Invención

Problema técnico

En estas circunstancias, los inventores de la presente invención descubrieron que es necesario separar componentes aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno de diversas fracciones de petróleo que incluyen compuestos aromáticos, tales como LCO y similares, y es posible separar olefinas de alto valor añadido a partir de las mismas.

El objetivo de la presente invención es dar a conocer un nuevo procedimiento para producir productos aromáticos de alta concentración y alto valor añadido utilizando diversas fracciones de petróleo entre las que se incluyen LCO que contiene una gran cantidad de compuestos de alta aromaticidad como materias primas alternativas a la nafta (materia prima convencional de productos aromáticos) y obtenido a partir de FCC, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

Solución técnica

Para conseguir el objetivo anterior, un aspecto de la presente invención da a conocer un procedimiento para producir productos aromáticos y productos olefínicos a partir de una fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático, que incluye las etapas de: (a) hidroprocesar una fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático en la presencia de un catalizador para saturar parcialmente los componentes; (b) realizar el craqueo catalítico en lecho fluidizado de los componentes parcialmente saturados en la etapa (a) utilizando un reactor de lecho fluidizado de circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado en presencia de un catalizador de craqueo que es un catalizador esférico que comprende un ácido sólido amorfo, entre los que se incluyen sílice y alúmina o que comprende un tamiz molecular de zeolita cristalina que tiene una proporción molar sílice/alúmina de 300 o menos y un tamaño de poro de 4 ~ 10 Å (Angstrom); (c) separar los componentes craqueados catalíticamente en la etapa (b) en (i) benceno, tolueno, xileno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono, (ii) componentes de olefina y (iii) una fracción de petróleo residual; y (d) llevar a cabo la transalquilación del benceno, tolueno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono separados en la etapa (c).

Preferentemente, en la etapa (a) el catalizador puede incluir, como mínimo, un vehículo seleccionado entre alúmina y sílice, y puede incluir, como mínimo, un metal seleccionado entre metales del grupo 6, metales del grupo 9 y metales del grupo 10.

Más preferentemente, el metal puede ser, como mínimo, uno seleccionado entre cobalto, molibdeno, níquel y tungsteno.

Es preferente que la fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático pueda incluir un 5% en peso o más de componentes aromáticos.

Preferentemente, el catalizador para craqueo catalítico se puede preparar mezclando el 10 ~ 95% en peso de, como mínimo, un tamiz molecular de zeolita seleccionado del grupo que comprende faujasita (FAU), mordenita (MOR) y zeolita beta (BEA) con el 5 ~ 90% en peso de un aglutinante inorgánico seleccionado entre alúmina, sílice-alúmina y arcilla y posteriormente secar por pulverización la mezcla para tener un tamaño de partícula de 10 ~ 300 µm.

Preferentemente, en la etapa (c), la fracción de petróleo residual puede incluir i) componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un grupo hidrocarbonado de dos o más carbonos y iii) componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico.

Es preferente que el procedimiento pueda incluir además la etapa de recircular la fracción de petróleo residual separada en la etapa (c) a la etapa (a).

Preferentemente, en la etapa (d), puede utilizarse un catalizador que comprende: un vehículo que incluye el 10 ~ 95% en peso de mordenita o zeolita beta que tiene una proporción molar sílice/alúmina del 20 ~ 200 y el 5 ~ 90% en peso de, como mínimo, un aglutinante inorgánico seleccionado entre el grupo que comprende alúmina gamma, sílice, sílice-alúmina, bentonita, caolín, clinoptilolita y montmorillonita; y 0,001 ~ 0,5 partes en peso de metales mezclados, como un metal de hidrogenación, de platino y un metal seleccionado entre el grupo que comprende estaño, indio y plomo, basado en 100 partes en peso del vehículo, soportándose el metal de hidrogenación en el vehículo.

Preferentemente, el procedimiento puede incluir además la etapa de recircular los componentes aromáticos que tienen 11 o más átomos de carbono producidos en la etapa (d) a la etapa (b).

5 Preferentemente, el procedimiento puede incluir además la etapa de separar etileno, propileno y butileno de los componentes de olefina y posteriormente refinar y convertir en producto cada uno de ellos. Más preferentemente, el procedimiento puede incluir además la etapa de separar para-xileno del xileno mixto producido mediante la transalquilación, después de la etapa de transalquilación. Aún más preferentemente, el procedimiento puede incluir adicionalmente las etapas de: isomerizar el xileno mixto que ha pasado a través de la etapa de separación de para-xileno; y recircular el xileno mixto isomerizado a la etapa de transalquilación.

10 Preferentemente, el procedimiento puede incluir además la etapa de separar para-xileno del xileno mixto producido mediante la transalquilación, después de la etapa de transalquilación.

15 Más preferentemente, el procedimiento puede incluir adicionalmente las etapas de: isomerizar el xileno mixto que ha pasado a través de la etapa de separación de para-xileno; y recircular el xileno mixto isomerizado a la etapa de transalquilación.

20 Preferentemente, entre los productos aromáticos y productos olefínicos se pueden incluir etileno, propileno, butileno, naftalenos, benceno y xileno.

20 **Efectos ventajosos**

25 Según la presente invención, se pueden producir productos aromáticos altamente concentrados tales como benceno, tolueno y xileno utilizando una fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático, tal como LCO de FCC en lugar de nafta que es una materia prima convencional de productos aromáticos, aumentando de este modo notablemente la producción de productos aromáticos.

30 Particularmente, entre los diversos productos aromáticos/olefínicos, se producen selectivamente xileno (producto aromático de alto valor añadido) y propileno (producto olefínico de alto valor añadido), y se recuperan y reprocessan productos de valor añadido relativamente bajo para aumentar su valor, maximizando de este modo el valor añadido de un producto final.

30 **Descripción de los dibujos**

35 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento preferente que produce productos aromáticos y productos olefínicos, según la presente invención.

40 La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento preferente que produce productos aromáticos y productos olefínicos de acuerdo la presente invención, procedimiento que incluye además un proceso de recirculación.

45 La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento preferente que produce productos aromáticos y productos olefínicos, según la presente invención, procedimiento que incluye además un proceso de recirculación.

La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento preferente que produce productos aromáticos y productos olefínicos, según la presente invención, procedimiento que incluye además las etapas de: separar y refinar etileno, propileno y butileno; separar para-xileno; e isomerizar xileno.

50 **Mejor modo**

55 Los objetivos, características y ventajas de la presente invención se comprenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada del procedimiento preferente tomada en conjunto con los dibujos adjuntos. A lo largo de los dibujos adjuntos, se utilizan los mismos números de referencia para designar los mismos componentes o similares, y se omiten las descripciones redundantes de los mismos. Además, en la descripción de la presente invención, cuando se determina que la descripción detallada de la técnica relacionada oscurecería la esencia de la presente invención, se omitirá la descripción de la misma.

60 La presente invención da a conocer un procedimiento para producir productos aromáticos y productos olefínicos a partir de una fracción de petróleo que contiene compuestos aromáticos, que incluye las etapas de: (a) hidroprocesar una fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático que incluye petróleo de ciclo ligero (LCO) en la presencia de un catalizador para saturar parcialmente los componentes en la fracción de petróleo; (b) realizar el craqueo catalítico en lecho fluidizado de los componentes parcialmente saturados en la etapa (a) utilizando un reactor de lecho fluidizado de circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado en presencia de un catalizador de craqueo que es un catalizador esférico que comprende un ácido sólido amorfo, que incluyen sílice y alúmina o que comprende un tamiz molecular de zeolita cristalina que tiene una proporción molar sílice/alúmina de 300 o menos y un

tamaño de poro de 4 ~ 10 Å (Angstrom); (c) separar los componentes craqueados catalíticamente en la etapa (b) en (i) benceno, tolueno, xileno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono, (ii) componentes de olefina y (iii) una fracción de petróleo residual; y (d) llevar a cabo la transalquilación del benceno, tolueno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono separados en la etapa (c).

5 Como el petróleo de ciclo ligero utilizado como materia prima, se utiliza generalmente el petróleo de ciclo ligero producido a partir de un proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado, pero sin que constituya limitación. Todas las fracciones de petróleo que contienen componentes aromáticos producidas a partir de procesos de refinado de petróleo/petroquímicos pueden utilizarse como materias primas. La fracción de petróleo que contiene componentes aromáticos pueden incluir el 5% en peso o más de componentes aromáticos y, preferentemente, el 15% en peso o más de componentes aromáticos.

15 Por ejemplo, la fracción de petróleo que contiene componentes aromáticos puede ser una cualquiera seleccionada entre la gasolina de pirólisis sin procesar (RPG), la gasolina de pirólisis sin procesar pesada (RPG pesada), la gasolina de pirólisis tratada (TPG), reformado, compuestos aromáticos pesados, queroseno, combustible de aviación, gasóleo atmosférico, gasolina FCC, nafta craqueada ligera, nafta craqueada pesada, petróleo decantado FCC, gasóleo al vacío, gasóleo coker, diésel coker, nafta coker, petróleo crudo pesado y reducido, colas de petróleo de destilación atmosférica, colas de petróleo de destilación al vacío, alquitrán, asfalto, betún, petróleo de arenas bituminosas, petróleo de esquistos, productos líquidos derivados de procesos de licuefacción de carbón, residuos de hidrocarburos pesados y combinaciones de los mismos.

Sin embargo, a continuación, por conveniencia, las realizaciones de la presente invención se describirán basándose en la suposición de que se utiliza petróleo de ciclo ligero como materia prima.

25 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento que produce productos aromáticos y productos olefínicos, según la presente invención. Con referencia a la figura 1, se introduce petróleo de ciclo ligero (1) en una etapa de hidroprocesamiento (2).

30 Como materia prima de un proceso de craqueo catalítico fluidizado para obtener petróleo de ciclo ligero adecuado, se puede utilizar una fracción de petróleo (gasóleo) que tiene un punto de ebullición de 480 a 565°C y/o una fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición de 565°C o superior.

35 En el presente documento, el petróleo de ciclo ligero incluye generalmente del 70 al 80% de componentes aromáticos, y es un compuesto de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición de 170 a 360°C. A medida que aumenta la cantidad de componentes aromáticos en el petróleo de ciclo ligero, se vuelve más ventajoso producir productos aromáticos de alto valor añadido.

40 En la etapa de hidroprocesamiento (2), el petróleo del ciclo ligero se hidroliza en presencia de un catalizador. Una mezcla aromática que tiene dos o más anillos aromáticos se satura parcialmente mediante el hidroprocesamiento. En esta etapa de hidroprocesamiento, los componentes aromáticos que tienen un anillo aromático no deben saturarse porque son componentes aromáticos de alto valor añadido o pueden convertirse en componentes aromáticos de alto valor añadido en las siguientes etapas, tales como proceso de transalquilación.

45 En la etapa de hidroprocesamiento, es preferente que todos los componentes aromáticos que tienen dos o más anillos productos aromáticos estén saturados excepto en un anillo aromático. La razón de esto es que no es fácil descomponer anillos aromáticos innecesarios en las etapas siguientes.

50 El catalizador utilizado en la etapa de hidroprocesamiento puede incluir, como mínimo, un vehículo seleccionado entre alúmina y sílice. Además, el catalizador puede incluir, como mínimo, un metal seleccionado entre metales del grupo 6, metales del grupo 9 y metales del grupo 10. Preferentemente, el metal puede ser, como mínimo, uno seleccionado entre cobalto, molibdeno, níquel y tungsteno.

55 En la etapa de hidroprocesamiento, tienen lugar reacciones de desnitrificación y desulfuración para eliminar impurezas tales como compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno y similares de una fracción de petróleo, así como la reacción de saturación parcial de los anillos productos aromáticos, por lo que las impurezas pueden eliminarse fácilmente de la fracción de petróleo sin procesos adicionales de eliminación de impurezas.

60 La alimentación introducida en la etapa de hidroprocesamiento, es decir, el petróleo de ciclo ligero, incluye compuestos aromáticos de 2 anillos o más en una cantidad del 45 al 65% en peso. En esta etapa, del 60 al 75% en peso de los compuestos aromáticos que tienen 2 anillos o más se convierten principalmente en componentes aromáticos de alto valor añadido o componentes aromáticos de 1 anillo.

65 La alimentación (3) parcialmente saturada en la etapa de hidroprocesamiento se introduce en una etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado (4) utilizando un reactor de lecho fluidizado de circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado en presencia de un catalizador de craqueo. En este reactor, como catalizador de craqueo, se puede utilizar un catalizador sólido con forma esférica que incluye uno o más tipos de ácidos

sólidos porosos. El ácido sólido es un sólido amorfo que incluye sílice, alúmina, o es un tamiz molecular de zeolita cristalina que tiene una proporción molar sílice/alúmina de 300 o menos y un tamaño de poro de 4 ~ 10 Å (Angstrom).

Preferentemente, el tamiz molecular de zeolita cristalina puede utilizarse en una combinación de un tamiz molecular de zeolita de poros grandes que tiene un tamaño de poro de 6,5 Å o más seleccionado entre FAU, MOR y BEA y un tamiz molecular de zeolita de poro medio que tiene un tamaño de poro de 5 a 6,5 Å, seleccionado entre MFI, MEL y FER para que los componentes aromáticos puedan reaccionar en los poros. En el presente documento, la proporción en peso del tamiz molecular de zeolita de poro grande respecto a zeolita molecular de poro medio puede ser de 5/95 a 95/5 y, preferentemente, de 50/50 a 95/5.

El catalizador para craqueo catalítico fluidizado se puede preparar mezclando el 10 ~ 95% en peso de, como mínimo, un tamiz molecular de zeolita seleccionado entre el grupo que comprende faujasita (FAU), mordenita (MOR) y zeolita beta (BEA) con el 5 ~ 90% en peso de un aglutinante inorgánico seleccionado entre alúmina y arcilla y, posteriormente, secando por pulverización la mezcla para tener un tamaño de partícula de 10 ~ 300 µm.

El proceso de craqueo catalítico fluidizado utilizando un reactor de lecho fluidizado de circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado en presencia de un catalizador de craqueo sirve para romper una larga cadena de dos o más átomos de carbono unidos con un anillo aromático de 1 anillo o un anillo nafténico. En la etapa de hidroprocesamiento, los anillos aromáticos de los componentes aromáticos que tienen dos o más anillos aromáticos, excepto un anillo aromático, se saturan para convertirse en un anillo nafténico. En el proceso de craqueo catalítico fluidizado, este anillo nafténico se craquea, convirtiendo de este modo los componentes aromáticos en componentes aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos.

En la etapa de craqueo catalítico fluidizado, cuando la capacidad de craqueo es excesivamente elevada, se rompen las cadenas cortas que tienen un átomo de carbono así como las cadenas largas que tienen dos o más átomos de carbono o un anillo nafténico, por lo que componentes aromáticos de alto valor añadido se convierten en componentes aromáticos baratos, y los componentes aromáticos de 1 anillo se convierten en coque, perdiendo de este modo el valor de los mismos. Por lo tanto, para que las partes no deseadas de componentes aromáticos no se descompongan, la capacidad de craqueo debe ajustarse adecuadamente controlando la temperatura de reacción en el intervalo de 349°C a 749°C y controlando una relación catalizador/petróleo en el intervalo de 3 ~ 15 .

La cantidad de productos aromáticos de 1 anillo de 10 o más átomos de carbono en la alimentación introducida en la etapa de craqueo catalítico después de la etapa de hidroprocesamiento es, aproximadamente, del 15,7% en peso. Aproximadamente, el 66,6% de estos productos aromáticos de 1 anillo se descomponen en la etapa (b) para convertirse en diferentes componentes. La mayoría de los productos aromáticos de 1 anillo se convierten en componentes aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos.

Además, aproximadamente el 46,3% en peso de la alimentación introducida son productos aromáticos de un anillo que tienen un anillo nafténico y, aproximadamente, el 92% de estos productos aromáticos de 1 anillo se convierten en componentes aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos.

Dado que los anillos aromáticos se pueden perder inevitablemente durante la etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado, las condiciones de reacción deben ajustarse adecuadamente para disminuir la pérdida de los mismos.

La alimentación que ha pasado a través de la etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado utilizando el catalizador de craqueo se introduce en una etapa de separación (4) para separar la alimentación en (i) benceno, tolueno, xileno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono, (ii) componentes de olefina y (iii) una fracción de petróleo residual.

Las olefinas ligeras de alto valor añadido, tales como etileno, propileno, butileno y similares se recuperan directamente como productos en la etapa de separación. Además, la alimentación que ha pasado a través de la etapa de craqueo incluye una gran cantidad de naftalenos. Entre los naftalenos se incluyen metilnaftaleno, dimetilnaftaleno y similares.

Dichos naftalenos, tal como se describe a continuación, se pueden recircular a la etapa de hidroprocesamiento junto con la fracción de petróleo residual, o también se pueden separar y posteriormente tratar adicionalmente para utilizarlos para otros fines.

Los componentes aromáticos de alto valor, tales como benceno, xileno y similares, y materias primas de los mismos, tales como tolueno, componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono y similares se envían a la siguiente etapa de transalquilación para convertirse en componentes aromáticos de alto valor añadido.

La fracción de petróleo residual se recupera por separado. La fracción de petróleo residual incluye, como componentes no deseados, i) componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) compuestos aromáticos de 1 anillo que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un grupo hidrocarburo de dos o más átomos de carbono, iii) compuestos aromáticos de 1 anillo que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor

añadido porque tienen un anillo nafténico y iv) otros componentes que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido.

5 Los componentes aromáticos de alto valor añadido y sus materias primas separadas en la etapa de separación (4) se introducen en una etapa de transalquilación (5).

10 En la etapa de transalquilación (5), se lleva a cabo simultáneamente una reacción de desproporción de tolueno, una reacción de transalquilación de tolueno y un compuesto aromático C9, una reacción de desalquilación de compuestos alquilaromáticos de C9 o más y una reacción de transalquilación de benceno y compuestos aromáticos de C9 o más.

15 Dicha reacción de desalquilación es una reacción importante para producir tolueno, necesario para las reacciones de desproporción/transalquilación. Además, dicha reacción de transalquilación de benceno y compuestos aromáticos de C9 o más también es una reacción importante para producir tolueno y xileno mixto.

20 Mientras tanto, es muy importante hidrogenar rápidamente olefinas tales como etileno, propileno y similares producidas por una reacción de desalquilación. Cuando estas olefinas no se hidrogenan rápidamente, alquilan de nuevo a los compuestos aromáticos, lo que provoca la disminución de la tasa de conversión de compuestos aromáticos de C9 o más. Además, las propias olefinas polimerizan, por lo que se provoca la inactivación de un catalizador, lo que provoca la aceleración de la inactivación del catalizador.

25 El catalizador utilizado en la etapa de transalquilación no está particularmente limitado, pero es preferente que se utilice un catalizador descrito en la Patente U.S. No. 6,867,340 presentada por el presente solicitante.

30 Es decir, en la etapa de transalquilación, puede utilizarse un catalizador que incluye: un vehículo que incluye el 10 ~ 95% en peso de mordenita o beta zeolita que tiene una proporción molar sílice/alúmina del 20 ~ 200 y el 5 ~ 90% en peso de, como mínimo, un aglutinante inorgánico seleccionado entre el grupo que comprende gamma alúmina, sílice, sílice - alúmina, bentonita, caolín, clinoptilolita y montmorillonita; y 0,001 ~ 0,5 partes en peso de metales mezclados, como un metal de hidrogenación, de platino y un metal seleccionado del grupo que comprende estaño, indio y plomo, basado en 100 partes en peso del vehículo, soportándose el metal de hidrogenación en el vehículo. Se hace referencia a otras características del catalizador en el documento de patente anterior.

Los componentes aromáticos de alto valor añadido producidos en la etapa de transalquilación, es decir, benceno/xileno se recuperan y se convierten en productos.

35 La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento preferido que produce productos aromáticos y productos olefínicos según la presente invención, que incluye además las etapas de: recircular una fracción de petróleo residual, es decir, i) componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) componentes aromáticos de 1 anillo que no se pueden convertir en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un grupo hidrocarburo de dos o más átomos de carbono, iii) componentes aromáticos de 1 anillo que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un anillo nafténico y iv) otros componentes que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido, que se han separado en la etapa de separación (4); y recircular los componentes aromáticos que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido después de la etapa de transalquilación (5).

40 Con referencia a la figura 2, se introduce petróleo de ciclo ligero (1) en una etapa de hidroprocesamiento (2), de la misma manera que en la figura 1. El petróleo de ciclo ligero parcialmente saturado en la etapa de hidroprocesamiento (2) pasa a través del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (3) y, posteriormente, se introduce en una etapa de separación (4) para separar la alimentación en (i) benceno, tolueno, xileno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono, (ii) componentes de olefina y (iii) una fracción de petróleo residual.

45 La fracción de petróleo residual (6) separada en la etapa de separación se recircula y se mezcla con el petróleo del ciclo ligero (1) y, posteriormente, se introduce en la etapa de hidroprocesamiento (2).

50 Debido a esta recirculación, los componentes aromáticos de 2 anillos o más pasan a través de una etapa de hidroprocesamiento y una etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado utilizando un catalizador de craqueo para descomponerse en componentes aromáticos de 1 anillo. Además, debido a esta recirculación, un grupo hidrocarbonado que tiene dos o más átomos de carbono o un anillo nafténico se convierte en componentes aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos.

55 Cuando no se lleva a cabo la etapa de recirculación, aproximadamente el 23,2% en peso de la alimentación introducida en la etapa de hidroprocesamiento se convierte en componentes aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la recirculación, aproximadamente el 34,5% en peso de la alimentación introducida en la etapa de hidroprocesamiento se convierte en componentes aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos, obteniéndose de este modo un efecto de aumento, aproximadamente, del 49,2% en peso. Debido al aumento en la velocidad de conversión de los componentes

aromáticos de alto valor añadido o materias primas de los mismos, el rendimiento de productos aromáticos finales de alto valor añadido puede aumentarse en, aproximadamente, el 38% en peso.

5 Es decir, la producción de productos aromáticos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se puede maximizar mediante la introducción de la etapa de recirculación. Por lo tanto, es preferente que esta etapa de recirculación se realice adicionalmente.

10 La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento preferido que produce productos aromáticos y productos olefínicos de acuerdo con la presente invención, que incluye además otra etapa de recirculación.

15 Tal como se muestra en la figura 3, la fracción de petróleo residual (6) se recircula y se mezcla con la alimentación parcialmente saturada introducida en la etapa de craqueo catalítico (3) y, posteriormente, se introduce en la etapa de craqueo catalítico (3).

20 Debido a esta recirculación, el anillo nafténico o un grupo hidrocarburo de dos o más átomos de carbono de los componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico o un grupo hidrocarburo de dos o más átomos de carbono, que están presente en la fracción de petróleo residual (6), se descomponen y se convierten en componentes aromáticos de alto valor añadido o sus materias primas durante la etapa de craqueo catalítico.

Además, entre los componentes separados en la etapa de separación (4), se introducen benceno, tolueno, xileno y componentes de 9 o más átomos de carbono en una etapa de transalquilación (5).

25 Después de la etapa de transalquilación (5), los componentes aromáticos de 11 o más átomos de carbono que no pueden convertirse en materia prima de componentes aromáticos de alto valor añadido pueden recuperarse y posteriormente recircularse e introducirse en la etapa de craqueo catalítico (3) utilizando el catalizador de craqueo. Es decir, los componentes aromáticos de 11 o más átomos de carbono se mezclan con el petróleo del ciclo ligero parcialmente saturado por la etapa de hidroprocesamiento y, posteriormente, se introducen en la etapa de craqueo catalítico (3) utilizando el catalizador de craqueo.

30 Los componentes que no pueden convertirse en materia prima de componentes aromáticos de alto valor añadido producidos en la etapa de transalquilación o se introducen de manera inevitable en la etapa de transalquilación desde la etapa de separación, es decir, i) componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) compuestos aromáticos de 1 anillo que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un grupo hidrocarbonado de dos o más átomos de carbono, iii) compuestos aromáticos de 1 anillo que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas materiales de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un anillo nafténico y iv) otros componentes que no son productos aromáticos de alto valor añadido y que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido, deben volver a descomponerse.

35 Por lo tanto, para volver a descomponer los componentes anteriores, estos componentes pueden recircularse en la etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado (3) utilizando un reactor de lecho fluidizado de circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado en presencia de un catalizador de craqueo, que es un catalizador esférico que comprende un ácido sólido amorfo, entre los que se incluyen sílice y alúmina o que comprende un tamiz molecular de zeolita cristalina que tiene una proporción molar sílice/alúmina de 300 o menos y un tamaño de poro de 4 ~ 10 Å (Angstrom). Debido a esta etapa de recirculación, es posible evitar que se acumulen componentes innecesarios en la etapa de transalquilación y convertir los componentes que no pueden convertirse en materia prima de componentes aromáticos de alto valor añadido en componentes aromáticos de alto valor añadido, aumentando de este modo el rendimiento de compuestos aromáticos de alto valor añadido. Los efectos debidos a la recirculación se describen con más detalle a continuación.

40 Preferentemente, se incrementa el rendimiento de benceno y xileno, que son componentes aromáticos de alto valor añadido, debido a la recirculación.

45 La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un procedimiento que produce productos aromáticos y productos olefínicos, según la presente invención. Tal como se muestra en la figura 4, el procedimiento puede incluir además la etapa (8) de: separar y refinar respectivamente etileno, propileno y butileno y posteriormente convertir en productos cada uno de ellos en el extremo posterior de una columna de separación principal.

60 Además, el procedimiento puede incluir además la etapa (9) de separación de para-xileno del xileno mixto producido en la etapa de transalquilación (5). Pueden utilizarse técnicas convencionales, tales como adsorción o cristalización para separar para-xileno.

65 Dado que el para-xileno tiene un alto valor añadido en comparación con el orto-xileno o el meta-xileno, es ventajoso separar y obtener solo para-xileno.

5 El ortoxileno y el xileno mixto, excepto para-xileno, se pueden introducir en una etapa de isomerización de xileno (10). Para-xileno, meta-xileno y orto-xileno del xileno mixto producido en la etapa de transalquilación (5) forman una mezcla en equilibrio de isómeros de xileno. En esta etapa, dado que solo el para-xileno se ha separado del xileno mixto en la etapa de separación, cuando el xileno mixto, a partir del cual se ha separado para-xileno, forma nuevamente una mezcla de equilibrio, puede añadir adicionalmente para-xileno de alto valor económico.

10 En este proceso, se producen benceno y tolueno, y estos compuestos (11) se recirculan en una etapa de transalquilación. En la etapa de transalquilación, el benceno recirculado y el tolueno se pueden convertir en xileno. En consecuencia, todas las fracciones descargadas de la etapa de isomerización de xileno se recirculan en la etapa de transalquilación, y de este modo se puede obtener adicionalmente para-xileno.

15 Es decir, cuando no se añadieron la etapa de separación de para-xileno y la etapa de isomerización de xileno, solo se produjo xileno mixto. Sin embargo, cuando se añaden estas etapas, no se producen meta-xileno y orto-xileno, y solo se puede obtener para-xileno de alto valor añadido.

Manera para la invención

20 A continuación, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos se exponen para ilustrar la presente invención.

Ejemplo 1

25 Como petróleo de ciclo ligero utilizado en el procedimiento de la presente invención, tal como se muestra en la tabla 1 a continuación, se utilizó el petróleo de ciclo ligero, que es una fracción de petróleo producida mediante un proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado y que tiene un intervalo de punto de ebullición de 170 a 360°C.

[Tabla 1]

	Alimentación
Parafina + olefina	4,680
Etileno	-
Propileno	-
Butileno	-
Nafteno	0,502
Total de compuestos aromáticos	84,121
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951
BTX + C9	9,431
B + X	1,473
T + C9	7,958
B	0,024
T	0,344
X	1,449
C9	7,614
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	12,072
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos	40,975
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	38,398
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico	2,577
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos	-
Compuestos aromáticos de 3 anillos	4,123
Otros	10,697

En el ejemplo 1, dado que la alimentación es petróleo de ciclo ligero del proceso de FCC, las propiedades físicas, composición y rendimiento de la fracción de petróleo pueden cambiar dependiendo del tipo de materia prima utilizada y las condiciones de operación del proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado.

5 La alimentación cruda se introdujo en una etapa de hidroprocesamiento. El hidroprocesamiento se realizó en un reactor de lecho fijo utilizando un catalizador combinado de níquel-molibdeno. Las condiciones de reacción de la etapa de hidroprocesamiento se muestran en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

Tipo de catalizador y cantidad	NiMo/Al ₂ O ₃ /75cc
Condiciones de operación	
Presión, kg/cm ²	60
Gas/petróleo, Nm ³ /kl	500
LHSV, hr ⁻¹	1,5
Temperatura, °C	300

10 El consumo de hidrógeno en la etapa de hidroprocesamiento fue de 1,186 basado en 100 pesos de alimentación.

15 Las composiciones antes del hidroprocesamiento y después del mismo se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

	Alimentación	Después del hidroprocesamiento
Consumo de H ₂		1,186
Coque		-
H ₂ S		0,417
H ₂		-
Parafina + olefina	4,680	5,376
Etileno	-	-
Propileno	-	-
Butileno	-	-
Nafteno	0,502	1,744
Total de compuestos aromáticos	84,121	80,020
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024	71,331
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951	27,281
BTX + C9	9,431	5,904
B + X	1,473	0,723
T + C9	7,958	5,180
B	0,024	-
T	0,344	0,097
X	1,449	0,723
C9	7,614	5,084
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	12,072	39,892
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-	4,157
Compuestos aromáticos de 2 anillos	40,975	8,027

(continuación)

	Alimentación	Después del hidroprocesamiento
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	38,398	4,295
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico	2,577	3,599
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos	-	0,134
Compuestos aromáticos de 3 anillos	4,123	0,662
Otros	10,697	13,630

5 Tal como se muestra en la tabla 3 anterior, se puede determinar que los componentes aromáticos de 2 anillos o más existían en grandes cantidades, que decrecen rápidamente después del hidroprocesamiento. Además, se puede
 10 determinar que los componentes aromáticos de 1 anillo aumentan aproximadamente dos veces después del hidroprocesamiento y que, entre los componentes aromáticos de 1 anillo, los componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico aumentan, aproximadamente, del 12% en peso al 40% en peso después del hidroprocesamiento. Los componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico se convertirían en componentes aromáticos de alto valor añadido o en materia prima de los mismos debido a que sus anillos nafténicos se craquean durante una reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado.

15 La alimentación producida mediante el hidroprocesamiento se introdujo en un reactor de craqueo catalítico en lecho fluidizado. En este, se utilizó un catalizador de sílice-alúmina que contiene zeolita de tipo Y disponible en el mercado (el catalizador incluye el 49% de alúmina, el 33% de sílice, el 2% de tierras raras y un residuo de aglutinante inorgánico). Además, la temperatura de reacción fue de 549°C, la presión de reacción fue de 25,3 psig [1,744 bar], una relación de catalizador/petróleo es 8, y WHSV fue de 27,2 h⁻¹. Además, la reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado de la alimentación se realizó utilizando un reactor de lecho fluidizado de circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado.

20 Los resultados de comparar las composiciones de alimentación antes de la reacción de craqueo catalítico fluidizado y después de la misma se muestran en la tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

	Alimentación	Hidroprocesamiento g	Craqueo catalítico fluidizado
Consumo de H ₂		1,186	-
Coque		-	11,027
H ₂ S		0,417	0,420
H ₂		-	0,065
Parafina + olefina	4,680	5,376	24,745
Etileno	-	-	1,766
Propileno	-	-	4,119
Butileno	-	-	2,124
Nafteno	0,502	1,744	0,493
Total de compuestos aromáticos	84,121	80,020	56,661
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024	71,331	28,561
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951	27,281	25,404
BTX + C9	9,431	5,904	18,428
B + X	1,473	0,723	6,941
T + C9	7,958	5,180	11,487
B	0,024	-	0,686
T	0,344	0,097	3,557
X	1,449	0,723	6,255
C9	7,614	5,084	7,930

(continuación)

	Alimentación	Hidroprocesamiento g	Craqueo catalítico fluidizado
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	12,072	39,892	3,157
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-	4,157	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos	40,975	8,027	25,123
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	38,398	4,295	23,590
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico	2,577	3,599	1,533
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos	-	0,134	-
Compuestos aromáticos de 3 anillos	4,123	0,662	2,977
Otros	10,697	13,630	1,890

5 Tal como se muestra en la tabla 4 anterior, se puede determinar que la cantidad de benceno/xileno, que son componentes aromáticos de alto valor añadido, se incrementó en un 859,9% en comparación con la cantidad de la alimentación inicial. Además, se puede determinar que la cantidad de tolueno y C9, que se convertirán en materias primas de benceno/xileno por transalquilación, se incrementa en aproximadamente un 121,7% en comparación con la cantidad de la alimentación inicial.

10 Comparando la alimentación (es decir, la alimentación después del hidroprocesamiento) antes de la reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado y después de la misma, se puede determinar que la cantidad de benceno/xileno, que son componentes aromáticos de alto valor añadido, se incrementó en un 95,4%. Además, se puede determinar que la cantidad de tolueno y C9, que se convertirán en materias primas de benceno/xileno por transalquilación, se incrementó en, aproximadamente, el 371,2%.

15 En el presente ejemplo, adicionalmente, se produjeron olefinas ligeras, que no estaban contenidas en la alimentación introducida. Específicamente, se produjo etileno en una cantidad de 1,766, el propileno fue del 4,119 y el butileno fue del 2,124.

20 Entre los componentes producidos por la reacción de craqueo catalítico fluidizado, se recuperan las olefinas ligeras, y se introducen los otros componentes en una etapa de transalquilación.

Los resultados de comparar los rendimientos antes de la transalquilación y después de la misma se muestran en la tabla 5 a continuación.

25

[Tabla 5]

	Alimentación	Hidroprocesamiento	Craqueo catalítico fluidizado	Transalquilación
Consumo de H ₂		1,186	-	0,224
Coque		-	11,027	11,027
H ₂ S		0,417	0,420	0,420
H ₂		-	0,065	0,065
Parafina + olefina	4,680	5,376	24,745	27,575
Etileno	-	-	1,766	1,766
Propileno	-	-	4,119	4,119
Butileno	-	-	2,124	2,124
Nafteno	0,502	1,744	0,493	0,179
Total de compuestos aromáticos	84,121	80,020	56,661	54,360
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024	71,331	28,561	26,260
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951	27,281	25,404	24,031

(continuación)

	Alimentación	Hidroprocesamiento	Craqueo catalítico fluidizado	Transalquilación
BTX + C9	9,431	5,904	18,428	20,070
B + X	1,473	0,723	6,941	20,070
T + C9	7,958	5,180	11,487	-
B	0,024	-	0,686	2,649
T	0,344	0,097	3,557	-
X	1,449	0,723	6,255	17,421
C9	7,614	5,084	7,930	-
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	12,072	39,892	3,157	2,228
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-	4,157	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos	40,975	8,027	25,123	25,123
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	38,398	4,295	23,590	23,590
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico	2,577	3,599	1,533	1,533
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos	-	0,134	-	-
Compuestos aromáticos de 3 anillos	4,123	0,662	2,977	2,977
Otros	10,697	13,630	1,890	1,890

5 Tal como se muestra en la tabla 5 anterior, se puede determinar que, después de la transalquilación, el benceno se incrementó en un 285,5%, y el xileno se incrementó en un 178,5%, en comparación con la alimentación a la transalquilación. Además, se puede determinar que, después de la transalquilación, la suma de benceno y xileno aumentó en, aproximadamente, un 189,1%.

10 Dado que la transalquilación no es un proceso de descomposición, la cantidad de olefinas no aumentó adicionalmente.

Ejemplo 2

15 El ejemplo 2 se llevó a cabo utilizando la misma alimentación y las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 1.

20 Además, el ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto por que i) los componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) los componentes aromáticos de 1 anillo que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un grupo hidrocarbonado de dos o más átomos de carbono, iii) los componentes aromáticos de 1 anillo que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un anillo nafténico y iv) los otros componentes que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido, habiéndose producido los componentes i), ii), iii) y iv) mediante la etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado después de la etapa hidroprocesamiento, se recircularon de tal manera que estos componentes i), ii), iii) y iv) se mezclaron con el petróleo del ciclo ligero introducido en la etapa de hidroprocesamiento.

30 Las composiciones de petróleo de ciclo ligero, del ejemplo 1 y el ejemplo 2 utilizadas como materias primas se muestran en la tabla 6 a continuación.

[Tabla 6]

	Alimentación	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Consumo de H ₂		1,410	2,159
Coque		11,027	18,806
H ₂ S		0,420	0,420
H ₂		0,065	0,110
Parafina + olefina	4,680	27,575	39,791
Etileno	-	1,766	2,852
Propileno	-	4,119	6,840
Butileno	-	2,124	2,556
Nafteno	0,502	0,179	0,296
Total de compuestos aromáticos	84,121	54,360	33,044
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024	26,260	33,044
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951	24,031	33,044
BTX + C9	9,431	20,070	
B + X	1,473	20,070	
T + C9	7,958	-	
B	0,024	2,649	4,209
T	0,344	-	-
X	1,449	17,421	25,978
C9	7,614	-	
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	12,072	2,228	-
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos	40,975	25,123	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	38,398	23,590	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico	2,577	1,533	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos	-	-	-
Compuestos aromáticos de 3 anillos	4,123	2,977	-
Otros	10,697	1,890	-

5 Tal como se muestra en la tabla 6 anterior, se puede determinar que, en el ejemplo 2, se realizó adicionalmente la etapa de recirculación, por lo que apenas se incluyeron componentes aromáticos de 2 anillos o más y el rendimiento de olefinas, tales como etileno, propileno, butileno y similares aumentó en gran medida. Además, se puede determinar que el rendimiento de componentes aromáticos, tales como benceno y xileno se incrementó en gran medida también en comparación con el del ejemplo 1 en el que no se incluyó la etapa de recirculación.

10 En consecuencia, existe la ventaja de que se pueden obtener compuestos aromáticos y olefinas de alto valor añadido con un alto rendimiento mediante la etapa de recirculación.

Ejemplo 3

15 Se llevó el ejemplo 3 utilizando las mismas materias primas y las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 1.

Además, el ejemplo 3 se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto por que se realizaron adicionalmente una etapa de recirculación de i) los componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) los componentes aromáticos de 1 anillo que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un grupo hidrocarburo de dos o más átomos de carbono, iii) los componentes aromáticos de 1 anillo

que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un anillo nafténico y iv) los otros componentes que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido, habiéndose producido los componentes i), ii), iii) y iv) mediante el proceso de craqueo catalítico fluidizado después de la etapa de hidroprocesamiento, y mezcla de este modo de los componentes i), ii), iii) y iv) con el petróleo de ciclo ligero introducido en la etapa de hidroprocesamiento; y una etapa de recirculación de los componentes que habían pasado a través de la etapa de transalquilación y requerían volver a descomponerse, y mezcla de este modo de estos componentes con el petróleo de ciclo ligero parcialmente saturado introducido en el proceso de craqueo catalítico fluidizado.

Las composiciones de petróleo de ciclo ligero, del ejemplo 1, del ejemplo 2 y del ejemplo 3 utilizadas como materias primas se muestran en la tabla 7 a continuación.

[Tabla 7]

	Alimentación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Consumo de H ₂		1,410	2,159	2,163
Coque		11,027	18,806	18,806
H ₂ S		0,420	0,420	0,420
H ₂		0,065	0,110	0,110
Parafina + olefina	4,680	27,575	39,791	39,855
Etileno	-	1,766	2,852	2,852
Propileno	-	4,119	6,840	6,840
Butileno	-	2,124	2,556	2,556
Nafteno	0,502	0,179	0,296	0,296
Total de compuestos aromáticos	84,121	54,360	33,044	32,981
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024	26,260	33,044	32,981
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951	24,031	33,044	32,981
BTX + C9	9,431	20,070		30,366
B + X	1,473	20,070		30,366
T + C9	7,958	-		-
B	0,024	2,649	4,209	4,217
T	0,344	-	-	-
X	1,449	17,421	25,978	26,148
C9	7,614	-		-
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	12,072	2,228	-	-
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-	-	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos	40,975	25,123	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	38,398	23,590	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico	2,577	1,533	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos	-	-	-	-
Compuestos aromáticos de 3 anillos	4,123	2,977	-	-
Otros	10,697	1,890	-	-

Tal como se muestra en la tabla 7 anterior, se puede determinar que, dado que las dos etapas de recirculación se realizaron adicionalmente en el ejemplo 3, la cantidad de etileno aumentó en un 61,5%, la cantidad de propileno aumentó en un 57,3% y la cantidad de butileno aumentó en un 20,3%, en comparación con las del ejemplo 1. Además, se puede determinar que, en el ejemplo 3, las cantidades de benceno y xileno, que son componentes

aromáticos de alto valor añadido, se incrementaron en gran medida en, aproximadamente, el 159% y, aproximadamente, el 150%, respectivamente.

Ejemplo comparativo 1

5 En el ejemplo comparativo 1, se utilizó la misma alimentación que en el ejemplo 1, y esta alimentación se pasó a través de una etapa de hidroprocesamiento, una etapa de craqueo catalítico en lecho fluidizado y una etapa de separación.

10 En el presente ejemplo, las condiciones aplicadas a cada una de las etapas fueron las mismas que en el ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 2

15 El ejemplo comparativo 2 se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto por que, en la etapa de separación, i) los componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) los componentes aromáticos de 1 anillo que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un grupo hidrocarburo de dos o más átomos de carbono, iii) los componentes aromáticos de 1 anillo que no son productos aromáticos de alto valor añadido y no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido porque tienen un anillo nafténico y iv) los otros componentes que no son productos aromáticos de alto valor añadido y que no pueden convertirse en materias primas de productos aromáticos de alto valor añadido, se recircularon a la etapa de hidroprocesamiento.

20 Los resultados de comparar los ejemplos comparativos 1 y 2 con los ejemplos 1 a 3 se muestran en la tabla 8 a continuación.

25

[Tabla 8]

	Alimentación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Consumo de H ₂		1,410	2,159	2,163	1,186	1,830
Coque		11,027	18,806	18,806	11,076	18,806
H ₂ S		0,420	0,420	0,420	0,004	0,420
H ₂		0,065	0,110	0,110	0,066	0,110
Parafina + olefina	4,680	27,575	39,791	39,855	24,824	35,573
Etileno	-	1,766	2,852	2,852	1,773	2,852
Propileno	-	4,119	6,840	6,840	4,137	6,840
Butileno	-	2,124	2,556	2,556	2,134	2,556
Nafteno	0,502	0,179	0,296	0,296	0,495	0,841
Total de compuestos aromáticos	84,121	54,360	33,044	32,981	56,913	36,387
Compuestos aromáticos de 1 anillo	39,024	26,260	33,044	32,981	28,688	36,387
Compuestos aromáticos de 1 anillo que no tienen anillo nafténico	26,951	24,031	33,044	32,981	25,517	34,755
BTX + C9	0,024	20,070	30,187	30,366	18,510	27,908
B + X	0,344	20,070	30,187	30,366	6,972	10,768
T + C9	1,449	-	-	-	11,538	17,140
B	12,072	2,649	4,209	4,217	0,689	1,164
T	-	-	-	-	3,573	6,116
X	40,975	17,421	25,978	26,148	6,282	9,604
C9	38,398	-	-	-	7,966	11,024

(continuación)

	Alimentación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico	2,577	2,228	-	-	3,171	1,632
Compuestos aromáticos de 1 anillo que tienen dos anillos nafténicos	-	-	-	-	-	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos	4,123	25,123	-	-	25,234	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que no tienen anillo nafténico	10,697	23,590	-	-	23,695	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen un anillo nafténico		1,533	-	-	1,539	-
Compuestos aromáticos de 2 anillos que tienen dos anillos nafténicos		-	-	-	-	-
Compuestos aromáticos de 3 anillos		2,977	-	-	2,991	-
Otros		1,890	-	-	1,898	-

5 Tal como se muestra en la tabla 8 anterior, se puede determinar que los rendimientos de benceno y xileno de los ejemplos 1 a 3 en cada uno de los cuales se trató petróleo de ciclo ligero, según la presente invención, aumentaron enormemente en comparación con los de los ejemplos comparativos 1 y 2.

10 Particularmente, se puede determinar que, en el caso del ejemplo 3 que incluye las dos etapas de recirculación, apenas existieron componentes aromáticos de 2 anillos o más, y que los rendimientos de olefinas de alto valor añadido y componentes aromáticos de alto valor añadido del ejemplo 3 fueron muy elevados en comparación con los de los ejemplos comparativos 1 y 2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir productos aromáticos y productos olefínicos a partir de una fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático, que comprende las etapas de:
- 5 (a) hidroprocesar una fracción de petróleo que contiene un compuesto aromático en presencia de un catalizador para saturar parcialmente los componentes en la fracción de petróleo;
- 10 (b) realizar el craqueo catalítico fluidizado de los componentes parcialmente saturados en la etapa (a) utilizando un reactor de lecho fluidizado con circulación de catalizador capaz de regenerar continuamente un catalizador inactivado en presencia de un catalizador de craqueo, que es un catalizador esférico que comprende un ácido sólido amorfo que incluye sílice y alúmina o que comprende un tamiz molecular de zeolita cristalina que tiene una proporción molar de sílice/alúmina de 300 o menos y un tamaño de poro de 4 ~ 10 Å (Angstrom);
- 15 (c) separar los componentes craqueados en la etapa (b) en (i) benceno, tolueno, xileno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono, (ii) componentes de olefina y (iii) una fracción de petróleo residual; y
- 20 (d) llevar a cabo la transalquilación del benceno, tolueno y componentes aromáticos de 9 o más átomos de carbono separados en la etapa (c).
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), el catalizador incluye como mínimo un vehículo seleccionado entre alúmina y sílice, e incluye, como mínimo, un metal seleccionado entre metales del grupo 6, metales del grupo 9 y metales del grupo 10.
- 25 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el metal es, como mínimo, uno seleccionado de entre cobalto, molibdeno, níquel y tungsteno.
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la fracción de petróleo que contiene el compuesto aromático incluye el 5% en peso o más de compuestos aromáticos.
- 30 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la fracción de petróleo que contiene el compuesto aromático es una seleccionada entre la gasolina de pirólisis bruta (RPG), la gasolina de pirólisis cruda pesada (RPG pesado), la gasolina de pirólisis tratada (TPG), reformado, productos aromáticos pesados, queroseno, petróleo de aviación, gasóleo atmosférico, gasolina FCC, nafta craqueada ligera, nafta craqueada pesada, petróleo FCC decantado,
- 35 gasóleo de vacío, gasóleo coker, diésel coker, nafta coker, petróleo crudo de nafta pesado y reducido, petróleo de fondo de destilación atmosférica, petróleo de fondo de destilación al vacío, alquitrán, asfalto, betún, petróleo de arenas bituminosas, petróleo de esquistos, productos líquidos derivados de procesos de licuefacción de carbón, residuos de hidrocarburos pesados y combinaciones de los mismos.
- 40 6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el catalizador para el craqueo catalítico se prepara mezclando el 10 ~ 95% en peso de, como mínimo, un tamiz molecular de zeolita seleccionado del grupo que comprende faujasita (FAU), mordenita (MOR) y zeolita beta (BEA) con el 5 ~ 90% en peso de un aglutinante inorgánico seleccionado entre alúmina y arcilla y posteriormente secando por pulverización la mezcla para tener un tamaño de partícula de 10 ~ 300 µm.
- 45 7. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, en la etapa (c), la fracción de petróleo residual incluye i) componentes aromáticos de 2 anillos o más, ii) componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un grupo hidrocarburo de dos o más carbonos, y iii) componentes aromáticos de 1 anillo que tienen un anillo nafténico.
- 50 8. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recircular la fracción de petróleo residual separada en la etapa (c) a la etapa (a).
9. Procedimiento, según la reivindicación 1 u 8, que comprende además la etapa de separar los naftalenos de la fracción de petróleo residual.
- 55 10. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recircular la fracción de petróleo residual separada en la etapa (c) a la etapa (b).
- 60 11. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 y 10, que comprende además la etapa de recircular los componentes aromáticos de 11 o más átomos de carbono producidos en la etapa (d) a la etapa (b).
12. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 y 10, que comprende además la etapa de separar etileno, propileno y butileno de los componentes de olefina y posteriormente refinar y convertir en productos cada uno de ellos.
- 65

13. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 8 y 10, que comprende además la etapa de separar el para-xileno del xileno mixto producido por la transalquilación, después de la etapa de transalquilación.
- 5 14. Procedimiento, según la reivindicación 12, que comprende además la etapa de separar para-xileno del xileno mixto producido mediante la transalquilación, después de la etapa de transalquilación.
- 10 15. Procedimiento, según la reivindicación 13, que comprende además las etapas de: isomerizar el xileno mixto que ha pasado a través de la etapa de separación del para-xileno; y recircular el xileno mixto isomerizado a la etapa de transalquilación.
- 15 16. Procedimiento, según la reivindicación 14, que comprende además las etapas de: isomerizar el xileno mixto que ha pasado a través de la etapa de separación del para-xileno; y recircular xileno mixto isomerizado a la etapa de transalquilación.
17. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que los productos aromáticos y los productos olefínicos incluyen etileno, propileno, butileno, naftalenos, benceno y xileno.

FIG. 1

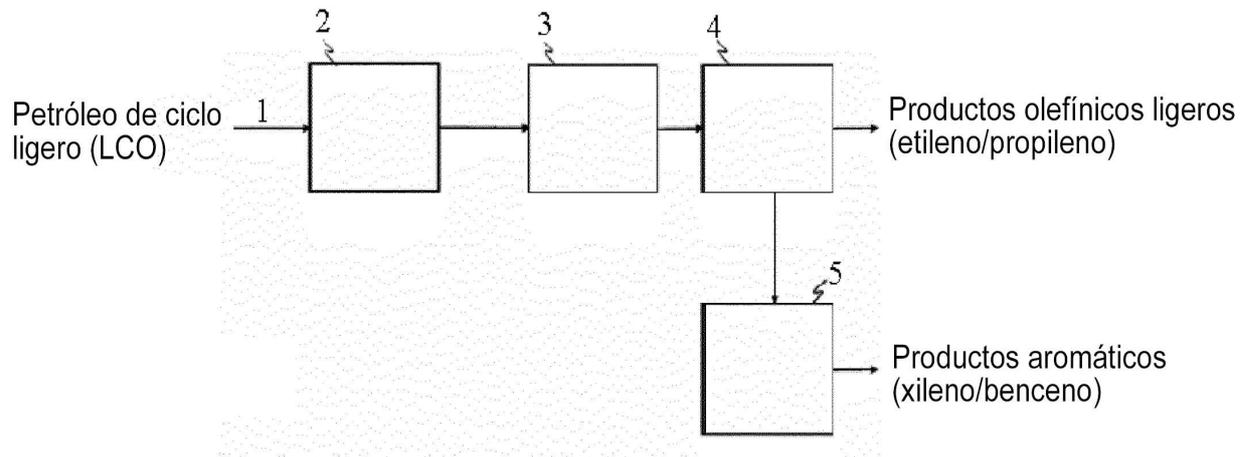


FIG. 2

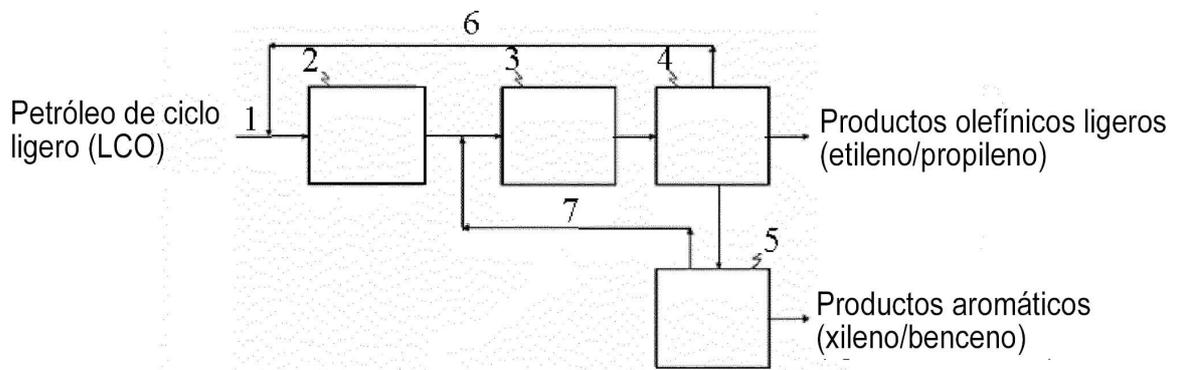


FIG. 3

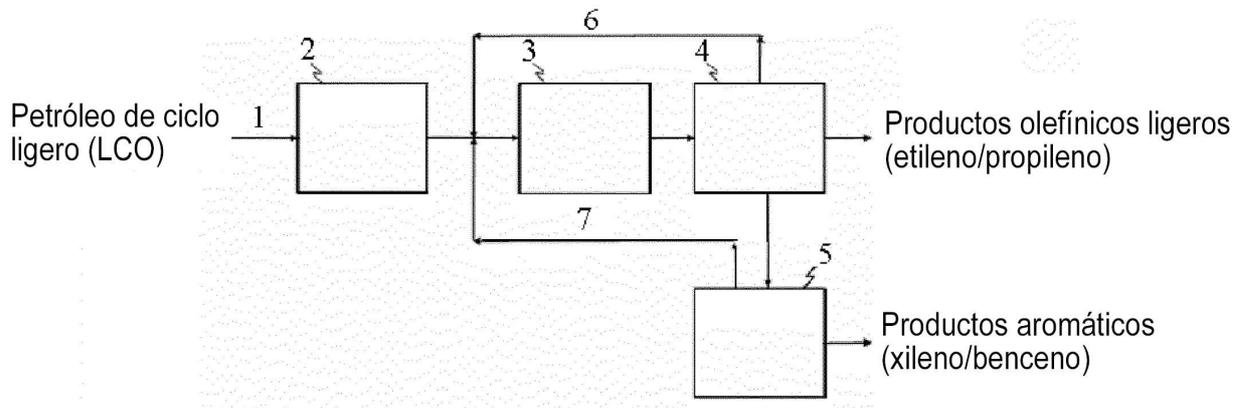


FIG. 4

