

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 633**

51 Int. Cl.:

C10G 57/02 (2006.01)

C10G 47/00 (2006.01)

C10G 65/00 (2006.01)

C10G 65/12 (2006.01)

C10G 65/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/ZA2015/050002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16019403**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15827734 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3186341**

54 Título: **Producción de hidrocarburos de campos petroleros**

30 Prioridad:

28.07.2014 ZA 201405559

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

05.11.2019

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY PROPRIETARY LIMITED
(100.0%)**

**Sasol Place, 50 Katherine Street
2196 Sandton, ZA**

72 Inventor/es:

DE WET, EWALD, WATERMEYER,

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 729 633 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

Producción de hidrocarburos de campos petroleros

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir productos olefinicos adecuados para su uso como o para su conversión en hidrocarburos de campos petroleros.

10 El petróleo crudo aún será una fuente principal de energía de transporte en los siguientes años y no se desfasará rápidamente por el reciente auge de gas de esquisto en gran parte debido a la creciente demanda de combustible, la falta de suficiente infraestructura y el tiempo y costes asociados para convertir las gasolineras para que solo funcionen con gas. El gas se usa actualmente de forma bastante extensiva como medio de calentamiento en todo el mundo y puede, en el futuro, también volverse más popular según los medios de generación de energía a través de las turbinas de gas con una huella de dióxido de carbono menor que cuando se quema carbón, en lugar de usarse únicamente como un combustible o un precursor de combustible. Esto significa que la recuperación de petróleo a partir de depósitos de combustible permanecerá y, posiblemente, se volverá incluso en una actividad más importante durante muchos años venideros.

20 Cuando se usan técnicas de recuperación de petróleo primaria y secundaria solo se puede recuperar aproximadamente el 50 % de petróleo crudo en los pozos. Durante ciclos de alto precio de petróleo vale la pena explorar métodos de recuperación terciarios mediante el uso de tensioactivos químicos de pozos nuevos o de flujo inactivo. Esta técnica de recuperación también se denomina recuperación mejorada del petróleo (EOR). Junto con la necesidad de químicos para EOR en volúmenes potencialmente grandes aparece la necesidad de disolventes o fluidos de perforación para campos petroleros. Conjuntamente, estos disolventes, fluidos de perforación y similares se refieren a menudo como hidrocarburos de campos petroleros.

25 Los hidrocarburos de campos petroleros, así como aceites de base lubricantes, pueden proporcionar márgenes de beneficio atractivos sobre combustibles si pueden externalizarse desde una única planta de producción. Tal planta de producción puede ser ventajosamente una planta de síntesis de Fischer-Tropsch con las moléculas de hidrocarburos de campos petroleros requeridas y/o moléculas de aceites de base presentes en corrientes de producto que emanan de un reactor de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch. De forma típica, sin embargo, una planta de Fischer-Tropsch con sus instalaciones de trabajo corriente abajo no está configurada para la producción de hidrocarburos de campos petroleros o para la producción optimizada de aceites de base lubricantes, sino más bien para la producción de combustible tal como diésel y petróleo (gasolina).

30 Los químicos de EOR o materia prima de tensioactivos son típicamente olefinas y son aquellos hidrocarburos, una vez completamente funcionalizados, que se acostumbra a la exploración y/o recuperación de petróleo y gas que procede de depósitos subterráneos. Los disolventes de campos petroleros son parafinas u olefinas que se usan en aplicaciones de perforación en la costa o mar adentro.

40 La fuente más versátil de materia prima de hidrocarburos para tensioactivos de EOR o químicos es, por lo tanto, las olefinas. Las olefinas son más reactivas que las parafinas y pueden, por lo tanto, ser el precursor ideal para alcoholes (mediante, por ejemplo, hidroformilación) y productos aromáticos de alquilo o dialquilo (mediante, por ejemplo, alquilación) que pueden o bien someterse a alcoxilación, sulfación y/o bien a sulfonación para usarse finalmente como tensioactivos lineales y/o ramificados en aplicaciones de EOR. Una materia prima de olefina también puede sulfonarse directamente para usarse en aplicaciones de EOR bien como sulfonato de olefina interno o sulfonato de alfa olefina. Las fuentes de materia prima de hidrocarburos para disolventes de campos petroleros y más específicamente fluidos de perforación a base de aceite son o bien parafinas o bien olefinas y, más preferentemente, una mezcla de parafinas lineales o ramificadas u olefinas internas.

50 Los intervalos de carbono para hidrocarburos de campos petroleros pueden variar dependiendo de si las parafinas u olefinas se van a usar en las diversas aplicaciones o no. Cuando las parafinas y/u olefinas se usan como fluido de perforación el intervalo de carbono podría ser entre C₁₂-C₂₂. Cuando las olefinas se usan para la alquilación para producir productos aromáticos de alquilo el intervalo de carbono podría ser C₁₀-C₂₄ y cuando las olefinas se usan como tal o como un precursor de alcohol el intervalo de carbono podría ser C₁₆-C₃₀. Cuando las parafinas se usan como aceite de base lubricante el intervalo de carbono podría ser entre C₁₈-C₅₅.

60 El documento US 2001/0004972 desvela un proceso en el que se tratan fracciones de olefina de Fischer-Tropsch ligeras y medias en una etapa de proceso de oligomerización doble para producir materia prima de base lubricante parafínica después de hidrogenación o hidroacabado de las olefinas. La materia prima completa puede hidrogenarse para convertir las parafinas en olefinas para las posteriores etapas de oligomerización. El documento GB 2158090 desvela un proceso para la preparación de olefinas C₁₀-C₂₀ lineales.

65 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir productos olefinicos adecuados para su uso como o para su conversión en hidrocarburos de campos petroleros tal como se desvela en la reivindicación 1.

El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas puede ser un producto o corriente de condensado de Fischer-Tropsch C₅-C₂₂.

5 Separar un condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas en una fracción ligera, una fracción intermedia y una fracción pesada incluye la destilación del condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas.

Al menos un 95 % en masa de moléculas que conforma la fracción ligera puede hervir entre -30 °C y 100 °C.

10 La fracción ligera es una fracción C₅-C₇.

Al menos un 95 % en masa de moléculas que conforman la fracción intermedia pueden hervir entre 110 °C y 270 °C.

La fracción intermedia es una fracción C₈-C₁₅.

15 Al menos un 95 % en masa de moléculas que conforma la fracción pesada puede hervir entre 280 °C y 370 °C.

La fracción pesada es una fracción C₁₆-C₂₂.

20 El proceso puede incluir combinar una fracción C₃ y/o C₄ que es gaseosa en condiciones ambiente con la fracción ligera antes de oligomerizar la fracción ligera. Esta fracción parafínica y/o olefínica también podría denominarse gas de petróleo licuado (LPG).

25 La oligomerización de la fracción ligera puede proporcionar un primer producto olefínico que incluye olefinas internas ramificadas en el intervalo de C₉-C₂₂. Oligomerizar la fracción ligera incluye el uso de un catalizador zeolítico, por ejemplo, un catalizador zeolítico como se describe en los documentos US 8.318.003 o EP 382804 B1. Como apreciarán los expertos en la materia, escoger las condiciones del proceso de oligomerización optimizadas resulta importante para inhibir la producción de cicloparafinas y productos aromáticos y promover la producción de olefinas internas. Estas condiciones de proceso incluyen una actividad de catalizador promedio inferior y una presión inferior de menos de 1500 kPa (15 bar), en comparación con 5000-8000 kPa (50-80 bar) tal como se describe en el documento US 8.318.003.

30 El proceso puede incluir el fraccionamiento del primer producto olefínico en una fracción C₉-C₁₅ y una fracción C₁₅⁺. La fracción C₉-C₁₅ puede convertirse en una unidad de alquilación aromática para producir dialquilatos ramificados. Por ejemplo, 2 x olefinas C₁₀ producirán un dialquilato C₂₆.

35 En su lugar, y cuando la fracción intermedia se somete a la deshidrogenación y la síntesis de olefina superior (etapa (i) anterior), la fracción C₉-C₁₅ puede combinarse con el producto intermediario que incluye alfa olefinas y olefinas internas que resultan de la deshidrogenación de la fracción intermedia, para sintetizarse en olefinas superiores para, de este modo, formar parte del segundo producto olefínico.

40 La tecnología disponible en el mercado, tal como tecnología PACOL™ de UOP, puede usarse para deshidrogenar la fracción intermedia. La tecnología PACOL™ de UOP comercial puede usarse también para separar, en primer lugar, las alfa olefinas de las parafinas de la fracción intermedia antes de la deshidrogenación de las parafinas. Durante la etapa de deshidrogenación se producen olefinas internas de modo que, cuando estas se combinan, a continuación, con las alfa olefinas separadas, se forma el producto intermedio que comprende la mezcla de alfa olefinas y olefinas internas.

45 La sinterización de olefinas superiores a partir del producto intermedio que incluye olefinas internas y alfa olefinas se efectúa por medio de dimerización o metátesis de olefinas.

50 Como alternativa, cuando la fracción intermedia se somete a la etapa de dimerización (ii) anterior, la fracción C₉-C₁₅ puede combinarse con la fracción intermedia de modo que también se somete a dimerización y, por lo tanto, forma parte del segundo producto olefínico.

55 La dimerización puede efectuarse en presencia de un catalizador de dimerización. Catalizadores de dimerización adecuados, por ejemplo, se describen en los documentos WO 99/55646 y EP 1618081 B1.

El segundo producto olefínico puede ser una mezcla C₁₆-C₃₀ de vinilideno y/u olefinas internas.

60 El primer producto olefínico y el segundo producto olefínico es de modo que una combinación del primer producto olefínico y el segundo producto olefínico proporciona un producto olefínico con al menos un 50 % en masa de hidrocarburos que tienen longitudes de cadena de carbono de entre 15 y 30 átomos de carbono por molécula o en el que una combinación del primer producto olefínico y el segundo producto olefínico proporciona un producto olefínico con al menos un 90 % en masa de hidrocarburos que tienen longitudes de cadena de carbono de entre 15 y 30 átomos de carbono por molécula y que tiene al menos 0,5 ramificaciones por molécula de promedio.

El proceso puede incluir el uso del segundo producto olefínico para alquilar productos aromáticos. En su lugar, el proceso puede incluir la hidroformilación y alcoxilación del segundo producto olefínico para producir moléculas precursoras de hidrocarburos de campos petroleros lineales o ramificadas.

5 La tecnología disponible en el mercado, tal como la tecnología PACOL™ de UOP anteriormente mencionada, puede usarse para deshidrogenar la fracción más pesada. La fracción más pesada también puede tratarse en una unidad OLEX™ para separar alfa olefinas de parafinas y, a continuación, deshidrogenar solo la fracción de parafina resultante; sin embargo, el contenido de olefina en esta fracción más pesada puede ser lo suficientemente baja para no justificar la necesidad de esta etapa adicional.

10 El proceso puede incluir el uso del tercer producto olefínico para alquilar productos aromáticos. En su lugar, el proceso puede incluir la hidroformilación y alcoxilación del tercer producto olefínico para producir moléculas precursoras de hidrocarburos de campos petroleros lineales o ramificadas.

15 El proceso puede incluir el uso de la fracción C₁₅⁺ que procede del primer producto olefínico para alquilar productos aromáticos. En su lugar, el proceso puede incluir la hidroformilación y alcoxilación de la fracción C₁₅⁺ que procede del primer producto olefínico para producir moléculas precursoras de hidrocarburos de campos petroleros lineales y ramificadas.

20 Típicamente, el condensado de Fischer-Tropsch incluye oxigenados indeseados que pueden desactivar alguno de los catalizadores usados corriente abajo en el proceso de la invención. El proceso puede, por lo tanto, incluir la deshidratación del condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas para convertir los hidrocarburos oxigenados en alfa olefinas. Esto tendrá lugar normalmente antes de separar el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas en dicha fracción ligera, fracción intermedia y fracción pesada.

25 Típicamente, los oxigenados son en gran parte alcoholes primarios y puede deshidratarse usando un catalizador de aluminio. Como alternativa, los oxigenados puede recuperarse a partir del condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas mediante el uso de extracción líquida con metanol, pero este enfoque reducirá la producción de las olefinas deseadas.

30 Preferentemente, el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas incluye al menos un 50 % en masa de olefinas. El resto puede ser predominantemente parafinas. El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas es un líquido en condiciones ambiente. El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas puede obtenerse a partir de un proceso de Fischer-Tropsch catalítico a base de Fe o Co. Preferentemente, condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas, sin embargo, se obtiene a partir de un proceso de Fischer-Tropsch catalítico a base de Fe.

35 El proceso puede, de este modo, incluir someter gas de síntesis a síntesis de Fischer-Tropsch en una etapa de síntesis de Fischer-Tropsch para producir dicho condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas. Dicha síntesis de Fischer-Tropsch en dicha etapa de síntesis de Fischer-Tropsch puede también proporcionar gas de petróleo licuado.

La invención se extiende al uso de condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas en un proceso para producir productos olefínicos adecuados para su uso como o su conversión en hidrocarburos de campos petroleros.

45 El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas puede obtenerse a partir de una reacción de síntesis de Fischer-Tropsch llevada a cabo a una temperatura de entre 200 °C y 300 °C.

La invención se describirá a continuación, a modo de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos diagramáticos adjuntos. En los dibujos,

50 la Figura 1 muestra un proceso de acuerdo con una primera realización de la invención para producir productos olefínicos adecuados para su uso como o su conversión a hidrocarburos de campos petroleros y para producir productos parafínicos adecuados para su uso como o su conversión en hidrocarburos de campos petroleros, junto con aceites de base; y

55 la Figura 2 muestra una porción de un proceso de acuerdo con una segunda realización de la invención, para producir productos olefínicos adecuados para su uso como o su conversión en hidrocarburos de campos petroleros y para producir productos parafínicos adecuados para su uso o su conversión en hidrocarburos de campos petroleros, junto con aceites de base.

60 En referencia a la Figura 1, el número de referencia 10 muestra, en general, un proceso de acuerdo con una primera realización de la invención para producir productos olefínicos adecuados para su uso como o su conversión a hidrocarburos de campos petroleros y para producir productos parafínicos adecuados para su uso como o su conversión en hidrocarburos de campos petroleros, así como aceites de base. El proceso 10 es una combinación de un proceso 20 de acuerdo con la invención para producir productos olefínicos a partir de un condensado de Fischer-Tropsch y un proceso 30 para producir productos parafínicos (y aceites de base) a partir de una cera de Fischer-Tropsch.

El proceso 20 incluye una etapa de deshidratación 40, una columna de destilación 42, una etapa de oligomerización 44, una columna de destilación 46, una unidad de alquilación aromática 48, una etapa de deshidrogenación 50, una etapa de dimerización 52, una etapa de alquilación aromática 54 o una etapa de hidroformilación y de alcoxilación 56 opcionales, una etapa de deshidrogenación 58, una etapa de alquilación aromática 60 y una etapa de hidroformilación y de alcoxilación 62 opcionales.

En el proceso 20, se suministra un condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas mediante una línea 64 hasta la etapa de deshidratación 40. El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas se obtiene a partir de una etapa de síntesis de Fischer-Tropsch en la que se somete gas de síntesis a síntesis de Fischer-Tropsch en presencia de un catalizador de Fischer-Tropsch para producir una pizarra de hidrocarburos y subproductos tales como oxigenados. El catalizador Fischer-Tropsch puede ser un catalizador a base de cobalto o un catalizador a base de hierro, aunque es preferente un catalizador a base de hierro. Los documentos US 7.524.787 y US 8.513.312 enseñan la preparación de catalizadores de Co y Fe que se pueden usar en dicha etapa de síntesis de Fischer-Tropsch. La Tabla 1 muestra condiciones de funcionamiento adecuadas o incluso preferentes para tal etapa de síntesis de Fischer-Tropsch para tanto catalizadores a base de cobalto como catalizadores a base de hierro.

Tabla 1

Condiciones de funcionamiento		
Catalizador	Co/Pt/ Al ₂ O ₃	Fe precipitado
Temperatura	230 °C	245 °C
Presión	2500 kPa (25 bar)	2100 kPa (21 bar)
Relación molar H ₂ :CO de gas de síntesis	2:1	1,55:1
Valor alfa de cera	0,91	0,945

La Tabla 2 muestra las pizarras de producto típicas para tal etapa de síntesis de Fischer-Tropsch mediante el uso de catalizadores a base de cobalto o catalizadores a base de hierro. Como apreciarán los expertos en la materia, dependiendo del tipo de catalizador de Fischer-Tropsch usado, la temperatura y la relación molar H₂:CO de gas de síntesis, la especie de hidrocarburo de un petróleo sintético producido mediante síntesis de Fischer-Tropsch podría variar entre predominantemente parafinas o cantidades ligeramente sustanciales de olefinas, el volumen de estas olefinas aparece típicamente en la fracción de condensado líquida (>30 % en masa). Cuando el petróleo sintético de Fischer-Tropsch deriva de un proceso catalítico de Fischer-Tropsch a base de Fe con temperatura de baja a media (200 °C - 300 °C con el volumen del petróleo sintético que se encuentra en la fase líquida en condiciones de reacción) el contenido de olefina resultante en el petróleo sintético de condensado supera típicamente más del 15 % en masa del petróleo sintético total.

La mayoría de los hidrocarburos C₃-C₂₂ que se muestran en la Tabla 2 forman parte del condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas, aunque algunos de los hidrocarburos C₃ y C₄ se producirán mediante la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch en la forma de un gas de puede licuarse para formar gas de petróleo licuado (LPG). El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas, de este modo, está conformado típicamente de hidrocarburos C₅-C₂₂ y algunos oxigenados (2 - 10 % en masa).

Tabla 2

Composición de petróleo sintético de Fischer-Tropsch (basado en % de masa total)		
Proceso de Fischer-Tropsch	Catalizador de Fischer-Tropsch de baja temperatura de Co	Catalizador de Fischer-Tropsch de baja temperatura de Fe
Olefinas C ₃ -C ₇ (incl. LPG)	7	10
Olefinas C ₈ -C ₁₅	5	10
Parafinas C ₈ -C ₁₅	24	10
Parafinas C ₁₆ -C ₂₂	8	6

(continuación)

Composición de petróleo sintético de Fischer-Tropsch (basado en % de masa total)		
Proceso de Fischer-Tropsch	Catalizador de Fischer-Tropsch de baja temperatura de Co	Catalizador de Fischer-Tropsch de baja temperatura de Fe
Oxigenados de condensado	5-10	5-10
Parafinas de cera C ₂₂ -C ₅₀	35	35
Parafinas de cera C ₅₀ ⁺	9	15

El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas se recupera, de este modo, desde la parte superior de un reactor de suspensión de Fischer-Tropsch que funciona a una temperatura en el intervalo de 200 °C a 300 °C de modo convencional y es líquido en condiciones ambiente. Como puede observarse a partir de la Tabla 2, el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas incluye algunos oxigenados no deseados que pueden desactivar potencialmente los catalizadores usados en unidades de proceso corriente abajo. El condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas se deshidrata, de este modo, en la etapa de deshidratación 40 para convertir los hidrocarburos oxigenados, que comprenden en gran parte alcoholes primarios, en alfa olefinas, usando, normalmente, un catalizador de alúmina. Como alternativa, estos oxigenados pueden recuperarse del condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas mediante una unidad de extracción líquida con metanol (no se muestra). Esto, sin embargo, será a costa de la producción de olefinas.

Una vez deshidratado, el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas, que también incluye una proporción significativa de parafinas tal como se puede observar en la Tabla 2, se suministra a la columna de destilación 42 mediante una línea de flujo 66.

En la columna de destilación 42, el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas se separa en una fracción C₅-C₇ ligera, una fracción C₈-C₁₅ intermedia y una fracción C₁₆-C₂₂ pesada. La fracción C₅-C₇ ligera se extrae mediante una línea de flujo 68 y se combina con gas de petróleo licuado a partir de la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch que se alimenta mediante una línea de flujo 70. La fracción C₅-C₇ ligera, junto con el gas de petróleo licuado, se oligomeriza en la etapa de oligomerización 44, usando un catalizador zeolítico, que produce un primer producto olefínico que incluye olefinas internas ramificadas en el intervalo de ebullición de destilado C₉-C₂₂. Ejemplos de catalizadores zeolíticos preferentes se pueden encontrar en los documentos US 8.318.003 y EP 382804B1. El primer producto olefínico se extrae mediante la línea de flujo 72 y se fracciona en la columna de destilación 46 en una corriente de olefinas C₉-C₁₅ y una corriente de olefinas C₁₅⁺. La corriente de olefinas C₉-C₁₅ se extrae de la columna de destilación 46 mediante una línea de flujo 74 y se usa en la etapa de alquilación aromática 48 para alquilar productos aromáticos desde una línea de flujo 76 para producir dialquilatos ramificados, que se extraen mediante una línea de flujo 78. La corriente de olefinas C₁₅⁺ se extrae de la columna de destilación 46 a lo largo de una línea de flujo 75. Como alternativa, las olefinas C₉-C₁₅ de la columna de destilación 46 o una porción de las mismas puede dimerizarse en la etapa de dimerización 52, como se muestra por la línea de flujo 80 opcional, para producir olefinas C₁₈-C₃₀ ramificadas.

La fracción intermedia C₈-C₁₅ de la columna de destilación 42 se suministra mediante una línea de flujo 82 a la etapa de deshidrogenación 50 en donde la fracción intermedia C₈-C₁₅ se deshidrogena usando tecnología disponible en el mercado, tal como tecnología PACOL™ de UOP, para producir olefinas internas. Opcionalmente, es decir, si se requiere, las alfa olefinas pueden separarse (no se muestra) a partir de las parafinas, por ejemplo, en una unidad OLEX™ de UOP, con solo la fracción de parafina resultante pasando, a continuación, a la etapa de deshidrogenación 50. Se suministra una mezcla de olefinas internas y alfa olefinas mediante una línea de flujo 84 y se dimeriza en la etapa de dimerización 52 mediante el uso de un catalizador de dimerización adecuado, por ejemplo, tal como se describe en los documentos WO 99/55646 y/o EP 1618081B1. Un segundo producto olefínico, que es normalmente una mezcla de vinilidenos C₁₆-C₃₀ y olefinas internas, se extrae de la etapa de dimerización 52 mediante una línea de flujo 86. El segundo producto olefínico puede usarse o bien para alquilar producto aromáticos que proceden de una línea de flujo 88 en la etapa de alquilación aromática 54 para producir monoalquilatos ramificados que se extraen mediante una línea de flujo 90 o bien pueden hidroformilarse más preferentemente y alcoxilarse tal como se muestra mediante la etapa de hidroformilación y alcoxilación 56 opcional para producir diversas moléculas precursoras de campos petroleros lineales y ramificadas que se extraen mediante una línea de flujo 92.

La fracción C₁₆-C₂₂ pesada de la columna de destilación 42 se extrae mediante una línea de flujo 94 y se deshidrogena en la etapa de deshidrogenación 58, por ejemplo, de nuevo usando tecnología PACOL™ de UOP, para producir un tercer producto olefínico que incluye olefinas internas. El tercer producto olefínico se extrae de la etapa de deshidrogenación 58 mediante una línea de flujo 96. El tercer producto olefínico también se puede usar para alquilar productos aromáticos proporcionados mediante una línea de flujo 98 a la unidad de alquilación aromática 60 para

producir, de este modo, monoalquilatos ramificados que se extraen mediante una línea de flujo 100 o pueden hidroformilarse y alcoxilarse en la etapa de hidroformilación y alcoxilación 62 para producir moléculas precursoras de campos petroleros lineales y ramificadas extraídas mediante una línea de flujo 102.

5 Como se apreciará, en el proceso 20, las olefinas de un condensado de Fischer-Tropsch, mediante diversas etapas de transformación química, se han mejorado a olefinas de peso molecular superior de mayor valor. Estas olefinas de mayor peso molecular pueden usarse como materia prima de tensioactivo de EOR o fluidos de perforación en el intervalo de carbono C₁₆-C₃₀.

10 El proceso 30 incluye una columna de destilación al vacío 110, una etapa de hidrotratamiento 112, una etapa de hidroisomerización 114, una columna de destilación al vacío 116, una etapa de hidrotratamiento 118, que puede ser opcional, una etapa de hidrocrackeo 120 y una columna de destilación atmosférica 122.

15 Cera de Fischer-Tropsch de la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch (no se muestra, conformada principalmente de parafinas lineales en el intervalo de carbono C₁₅ a C₁₀₅, o tan alto como C₁₂₀ dependiendo del catalizador de Fischer-Tropsch usado y el valor alfa posteriormente obtenido y que incluye, de este modo, parafinas de cera C₂₂-C₅₀ y parafinas de cera C₅₀⁺ como se muestra en la Tabla 2, se suministra mediante una línea de flujo 124 a la columna de destilación al vacío 110. Si la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch emplea un catalizador a base de cobalto, las parafinas de cera pueden variar desde aproximadamente C₁₅ a aproximadamente C₈₀ y pueden tener un valor alfa de aproximadamente 0,91. Sin embargo, si la síntesis de Fischer-Tropsch emplea un catalizador a base de hierro, las parafinas de cera pueden incluir hasta aproximadamente hidrocarburos C₁₂₀. Tradicionalmente, las ceras de Co de Fischer-Tropsch de baja temperatura se hidrocrackeaban para maximizar los productos tipo combustibles, por ejemplo, diésel, queroseno y nafta con aceites de base lubricantes que son un subproducto potencial que procede de los fondos más pesados del hidrocrackeador. Sin embargo, desplazarse a ceras de valor alfa superior (0,945), por ejemplo cera de Fe en un reactor de suspensión que también desplaza la cera a una relación en masa de condensado superior (62:38) que produce más cera que tiene número de carbono promedio superior (máximo de aproximadamente C₃₀), con una cola más larga (hasta C₁₂₀) en la distribución de Schultz-Flory, en comparación con procesos de suspensión de Co tradicionales con una relación en masa de cera con respecto a condensado de aproximadamente 50:50 durante el tiempo de vida del catalizador y el máximo de cera a aproximadamente C₂₁.

20 La cera de Fischer-Tropsch se recupera típicamente desde un lado del reactor de suspensión de Fischer-Tropsch y se produce, preferentemente, usando un catalizador de Fischer-Tropsch a base de hierro con las condiciones que se muestran en la Tabla 1, que produce cera con un valor alfa de aproximadamente 0,945 y que varía hasta aproximadamente C₁₂₀. La cera de Fischer-Tropsch contiene en su mayoría parafinas lineales en dicho intervalo de aproximadamente C₁₅-C₁₂₀.

25 En la columna de destilación al vacío 110, la cera de Fischer-Tropsch se separa en una fracción C₁₅-C₂₂ ligera, una fracción C₂₃-C₅₀ intermedia extraída mediante una línea de flujo 128 y una fracción C₅₀⁺ más pesada extraída mediante una línea de flujo 130.

30 La fracción C₁₅-C₂₂ ligera es principalmente parafínica y se combina con la fracción C₁₆-C₂₂ pesada en la línea de flujo 94 del proceso 20 para su deshidrogenación en la etapa de deshidrogenación 58 del proceso 20 para producir más olefinas internas.

35 La fracción C₂₃-C₅₀ intermedia se encuentra en el intervalo de aceite de base lubricante y se pasa a la etapa de hidrotratamiento 112 opcional para retirar cualquier pequeña cantidad de oxigenados u olefinas que puedan estar presentes en la fracción intermedia. La etapa de hidrotratamiento 112 puede emplear un catalizador de hidrotratamiento que puede ser cualquier catalizador comercial monofuncional, por ejemplo, Ni sobre alúmina.

40 La fracción intermedia hidrotratada se extrae desde la etapa de hidrotratamiento 112 mediante una línea de flujo 132 y se suministra a la etapa de hidromerización 114 donde la fracción C₂₃-C₅₀ intermedia se hace reaccionar sobre preferentemente un catalizador de metal noble sobre un soporte tipo SAPO-11, ZSM-22, ZSM-48, ZBM-30 o MCM, para proporcionar un producto intermedio hidroisomerizado. El producto intermedio hidroisomerizado se extrae mediante una línea de flujo 134 y se separa en la columna de destilación al vacío 116 en tres grados o fracciones de aceite de base lubricante, a saber, una fracción de aceite de base de grado ligero extraída mediante una línea de flujo 136, una fracción de aceite de base de grado medio extraída mediante una línea de flujo 138 y una fracción de aceite de base pesada mediante una línea de flujo 140.

45 La fracción C₅₀⁺ más pesada que procede de la columna de destilación al vacío 110 se somete a hidrotratamiento en la etapa de hidrotratamiento 118 opcional, si es necesario, para retirar cualquier pequeña cantidad de oxigenados u olefinas que puedan estar presentes en la fracción C₅₀⁺ más pesada, antes de pasarse mediante una línea de flujo 142 a la etapa de hidrocrackeo 120. La etapa de hidrocrackeo 120 emplea un catalizador de hidrocrackeo que es, preferentemente, un catalizador a base de metal noble sobre o bien un soporte SiO₂/Al₂O₃ amorfo o bien una Y-zeolita. La etapa de hidrocrackeo se lleva a cabo, preferentemente, en condiciones de alta intensidad de modo que al menos un 80 % en masa de los componentes de la fracción C₅₀⁺ más pesada que hierven por encima de 590 °C se convierten o craquean para formar componentes que hierven a menos de 590 °C. Sin embargo, se tiene que tener cuidado para

evitar el sobrecraqueo para proporcionar una selectividad de destilado de hidrocarburos C_{12} - C_{22} que aún esté por encima del 75 % con el punto de licuefacción para que tal destilado sea inferior a -15 °C. El documento EP 1421157 proporciona una buena descripción de lo que se conseguiría con condiciones de hidrocrqueo de metal noble de alta intensidad.

5 De este modo, se extrae un intermediario craqueado de la etapa de hidrocrqueo 120 mediante una línea de flujo 144 y se pasa a la columna de destilación atmosférica 122.

10 El producto intermedio hidroisomerizado de la etapa de hidroisomerización 114 puede incluir nafta y otros componentes más ligeros que C_{22} , dependiendo de la intensidad del proceso de hidroisomerización. La columna de destilación 116 puede, de este modo, producir un destilado más ligero que C_{22} que puede combinarse con el intermediario craqueado en la línea de flujo 144.

15 En la columna de destilación atmosférica 122, el intermediario craqueado se separa en una fracción ligera para producir gas de petróleo licuado (LPG), como se muestra mediante la línea de flujo 146, una fracción nafta se extrae mediante una línea de flujo 148, una fracción más pesada que un destilado parafínico de nafta se extrae mediante una línea de flujo 150 y una fracción de fondo que es más pesada que la fracción de destilado parafínico y que se extrae mediante una línea de flujo 152.

20 La fracción de LPG ligera extraída mediante la línea de flujo 146 se puede usar en el proceso 20 en forma de gas de petróleo licuado tal como se representa por la línea de flujo 70.

25 La fracción de nafta, que es típicamente una fracción C_5 - C_{11} , tiene relativamente poco valor. La fracción de nafta en la línea de flujo 148 puede usarse como diluyente, por ejemplo, para mejorar la bombeabilidad de cualquier material de alta viscosidad en el proceso 10 o como materia prima a un craqueador de corriente. Como alternativa, la fracción de nafta puede combinarse con la fracción intermedia en la línea de flujo 82 a partir de la columna de destilación 42 del proceso 20.

30 La fracción más pesada que el destilado parafínico de nafta de la columna de destilación atmosférica 122 puede usarse como un componente de fluido de perforación parafínico sintético que tiene márgenes de contribución de beneficios mejores que el diésel. Para asegurar que la fracción de destilado tiene un punto de inflamación por encima de 60 °C, un punto de corte de fondo de la fracción más pesada que el destilado parafínico de nafta se establece a aproximadamente C_{12} o superior en la columna de destilación atmosférica 122, en lugar del C_9 tradicional como es la norma para el diésel. El punto de licuefacción de la fracción de destilado parafínico se encuentra a un buen valor para fluidos de perforación (inferior a -15 °C) con un alto porcentaje de moléculas parafínicas ramificadas (superior al 30 % en masa de relación de parafina i:n) debido al uso del catalizador de hidrocrqueo de metal noble llevado a cabo a alta intensidad en la etapa de hidrocrqueo 120. Si el punto de licuefacción deseado para determinadas aplicaciones necesita ser por debajo de -25 °C la fracción de destilado parafínico C_{12} - C_{22} o fluido de perforación podría hidroisomerizarse adicionalmente con un catalizador de metal noble similar como se ha mencionado para la etapa de hidroisomerización 114, que produce un producto altamente ramificado que podría entonces tener típicamente una relación de masa de parafina i:n superior a 2:1. La fracción de destilado parafínico C_{12} - C_{22} tiene menos del 1 % en masa de productos aromáticos, lo cual resulta importante desde un punto de vista de eco-toxicidad y biodegradabilidad.

45 La fracción de fondo, típicamente C_{22}^+ puede reciclarse mediante la línea de flujo 152 a la etapa de hidrocrqueo 120. De modo alternativo y, preferentemente, la fracción de fondo se suministra, sin embargo, a la etapa de hidroisomerización 114 para producir más aceites de base altamente valiosos con márgenes de beneficio considerablemente superior a los de los fluidos de perforación.

50 En referencia a la Figura 2, el número de referencia 200 indica, en general, una porción de un proceso de acuerdo con una segunda realización de la invención para producir productos olefínicos adecuados para su uso como o su conversión a hidrocarburos de campos petroleros y para producir productos parafínicos adecuados para su uso como o su conversión en hidrocarburos de campos petroleros, así como aceites de base.

55 Las partes del proceso 200 que son las mismas o similares a las del proceso 10 de la Figura 1, se indican con los mismos números de referencia.

60 El proceso 200 difiere del proceso 10 de la Figura 1 con respecto a su proceso 20 y, más particularmente, con respecto al tratamiento de su fracción C_8 - C_{15} intermedia y su fracción C_{16} - C_{22} pesada que procede de la columna de destilación 42.

65 En el proceso 200, la fracción C_8 - C_{15} intermedia pasa, mediante la línea de flujo 82, directamente a la etapa de dimerización 52, es decir, se administra con la etapa de deshidrogenación 50 del proceso 10. En la etapa de dimerización 52, se dimerizan las alfa olefinas en la fracción intermedia. El producto de la etapa de dimerización 52 pasa a lo largo de la línea de flujo 86 en una columna de fraccionamiento 202. La columna de fraccionamiento 202 separa el producto de la etapa 52 en una fracción de parafina C_8 - C_{15} , que se extrae a lo largo de una línea de flujo 204 y una corriente de olefinas C_{16} - C_{22} que pasa, a lo largo de la línea de flujo 206, hacia la etapa de hidroformilación

y alcoxilación 56. Opcionalmente, aunque de forma menos preferente, la corriente de olefinas C₁₆-C₂₂ que proceden de la columna de fraccionamiento 202 pueden canalizarse a la etapa de alquilación aromática 54.

La corriente de parafinas C₈-C₁₅ que procede de la columna de fraccionamiento 202 pasa, mediante la línea de flujo 204, a la línea de flujo 94 de modo que esta fracción también se somete a deshidrogenación en la etapa de deshidrogenación 58. El producto de la etapa de deshidrogenación 58 pasa, mediante la línea de flujo 96, hacia una columna de fraccionamiento 208, donde se separa en una fracción de olefinas C₈-C₁₅ internas y una fracción de olefinas C₁₆-C₂₂ internas. La fracción de olefinas C₈-C₁₅ internas se extrae de la columna 208 a lo largo de la línea de flujo 210 y se pasa hacia la etapa de alquilación aromática 60. La fracción de olefinas C₁₆-C₂₂ internas pasa desde la columna 208, a lo largo de la línea de flujo 212, hacia la etapa de hidroformilación y alcoxilación 62, donde se producen los alcoholes alcoxilados.

Cuando proceso 200 se compara con el proceso 10 de la Figura 1, se notará que la etapa de deshidrogenación 50 y la etapa de separación de fracción intermedia opcional del proceso 10, son, en efecto, sustituidas por las dos columnas de fraccionamiento 202, 208.

Se apreciará que las líneas de flujo 75, 206 y 212 pueden todas suministrar una única etapa de hidroformilación y alcoxilación, a saber, la etapa de hidroformilación y alcoxilación 56, que dará como resultado una reducción sustancial en el capital y costes de funcionamiento. Asimismo, las líneas de flujo 74 y 210 puede llevar a una única etapa de alquilación aromática, a saber, la etapa de alquilación aromática 48, que también dará como resultados en ahorros en el capital y costes de funcionamiento.

Los productos obtenidos a partir de la única unidad de hidroformilación/alcoxilación serían una mezcla de alcoholes alcoxilados lineales y ramificados, mientras que el producto que procede de la única unidad de alquilación aromática sería una mezcla de dialquilatos lineales y ramificados. De manera más específica, la corriente de olefinas C₁₅⁺ extraída de la columna de destilación 46 a lo largo de la línea de flujo 75 produciría alcoholes oligomerizados ramificados, mientras que la corriente de olefinas C₁₆-C₂₂ extraída de la columna de fraccionamiento 202 a lo largo de la línea de flujo 206 y que comprende principalmente olefinas de vinilideno, también produciría alcoholes ramificados. La fracción de olefinas C₁₆-C₂₂ internas extraída de la columna de fraccionamiento 208 a lo largo de la línea de flujo 212 produciría alcoholes lineales. La corriente de olefinas C₉-C₁₅ extraída de la columna de destilación 46 a lo largo de la línea de flujo 74 y que comprende principalmente olefinas oligomerizadas ramificadas, produce dialquilatos ramificados, mientras que la fracción de olefinas C₈-C₁₅ internas extraída de la columna de fraccionamiento 208 a lo largo de la línea de flujo 210 y que comprende principalmente olefinas internas, produce dialquilatos lineales.

Sin embargo, si se desea producir monoalquilatos en preferencia a dialquilatos, entonces, uno podría retener las etapas 54 y/o 60 como etapas por separado.

Como se apreciará, mediante el proceso 30, una cera de Fischer-Tropsch, mediante diversas etapas de hidroprocesado, se ha mejorado a parafinas de valores superiores que puede usarse en hidrocarburos de campos petroleros, por ejemplo, como tensioactivos o disolventes o fluidos de perforación, para operaciones de perforación en la costa o mar adentro, en el intervalo de carbono C₁₂-C₂₂ y para producir diversas fracciones de aceites de base valiosos que hierven en el intervalo de carbono C₂₂-C₅₀.

De forma ventajosa, los procesos 10, 200 proporciona un rendimiento total de olefinas en el intervalo de carbono C₁₆-C₃₀ que supera el 25 % en masa, posiblemente incluso el 30 % en masa. El rendimiento total de parafina supera el 25 % en masa con las fracciones de aceite de base lubricante que superan el 15 % en masa y el rendimiento del fluido de perforación parafínico que supera el 10 % en masa, produciendo más del 50 % en masa de hidrocarburos de campos petroleros y de aceites de base valiosos a partir de una única instalación de síntesis de Fischer-Tropsch. El resto del petróleo sintético no mencionado en la Tabla 2 y no convertido en hidrocarburos de campos petroleros o aceites de base valiosos podría ser un pequeño porcentaje de parafinas inferiores (C₃-C₇) y gas de cola de reactor de Fischer-Tropsch, por ejemplo, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ así como un producto acuoso C₁-C₅.

Mientras que el refinamiento de corrientes de hidrocarburos, por ejemplo, a partir de un proceso de síntesis de Fischer-Tropsch, convencionalmente dirigido a una fracción C₅ - C₉ de nafta, una fracción C₉- C₁₅ de carburorreactor, una fracción C₉ - C₂₂ de diésel y una fracción C₂₂ - C₄₀ de base, la presente invención, como se ilustra, pretende maximizar la producción de olefinas y se dirige a una fracción de olefinas C₁₆ - C₃₀ distinta de las fracciones convencionales, con vista de mejorar los márgenes de beneficios y suplir la demanda de hidrocarburos de campos petroleros de manera económica.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir productos olefínicos adecuados para su uso como o para su conversión en hidrocarburos de campos petroleros a partir de un condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas que también incluye parafinas, donde dichos productos olefínicos incluyen un primer producto olefínico que incluye olefinas internas ramificadas, un segundo producto olefínico y un tercer producto olefínico que incluye olefinas internas, siendo el primer producto olefínico y el segundo producto olefínico tales que una combinación del primer producto olefínico y el segundo producto olefínico proporciona un producto olefínico con al menos un 50 % en masa de hidrocarburos que tienen longitudes de cadena de carbono de entre 15 y 30 átomos de carbono por molécula, caracterizándose el proceso por que incluye las etapas de:
- separar dicho condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas en una fracción ligera que es una fracción C₅-C₇, una fracción intermedia que es una fracción C₈-C₁₅ que incluye parafinas y alfa olefinas y una fracción pesada que es una fracción C₁₆-C₂₂ que incluye parafinas y alfa olefinas;
- producir dicho primer producto olefínico que incluye olefinas internas ramificadas oligomerizando al menos una porción de la fracción ligera mediante el uso de un catalizador zeolítico con presión de oligomerización inferior a 1500 kPa (15 bar) y con una actividad de catalizador promedio escogida para inhibir la producción de cicloparafinas y de productos aromáticos y para promover la producción de olefinas internas ramificadas; llevar a cabo o bien una o ambas de las etapas (i) y (ii) de:
- (i) producir dicho segundo producto olefínico (a) deshidrogenando al menos una porción de la fracción intermedia para convertir parafinas en olefinas internas y producir un producto intermedio que incluye olefinas internas y alfa olefinas y, a continuación (b) sintetizando olefinas superiores, mediante dimerización o metátesis de olefinas, a partir del producto intermedio que incluye olefinas internas y alfa olefinas y, opcionalmente separando, en primer lugar, las alfa olefinas de las parafinas de la fracción intermedia antes de (a); y
- (ii) producir dicho segundo producto olefínico dimerizando al menos una porción de la fracción intermedia; y producir dicho tercer producto olefínico que incluye olefinas internas deshidrogenando una fracción de parafina resultante o al menos una porción de la fracción pesada y, opcionalmente separando, en primer lugar, alfa olefinas de parafinas de la fracción pesada.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas es un producto o corriente de condensado de Fischer-Tropsch C₅-C₂₂.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que al menos un 95 % en masa de moléculas que conforma la fracción ligera hierve entre -30 °C y 100 °C.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos un 95 % en masa de moléculas que conforma la fracción intermedia hierve entre 110 °C y 270 °C.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos un 95 % en masa de moléculas que conforma la fracción pesada hierve entre 280 °C y 370 °C.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que incluye combinar una fracción C₃ y/o C₄ que es gaseosa en condiciones ambiente con la fracción ligera antes de oligomerizar al menos una porción de la fracción ligera.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye adicionalmente el fraccionamiento del primer producto olefínico en una fracción C₉-C₁₅ y una fracción C₁₅⁺.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la fracción C₉-C₁₅ se convierte en una unidad de alquilación aromática para producir dialquilatos ramificados o cuando la fracción intermedia se somete a la deshidrogenación y síntesis de olefinas superiores de la etapa (i), la fracción C₉-C₁₅ se combina con el producto intermedio que incluye olefinas internas y alfa olefinas que resultan de la deshidrogenación de la fracción intermedia y se sinteriza en olefinas superiores como parte del producto intermedio para, de este modo, formar parte del segundo producto olefínico.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde, cuando la fracción intermedia se somete a la etapa de dimerización (ii), la fracción C₉-C₁₅ se combina con la fracción intermedia de modo que también se somete a dimerización y, por lo tanto, forma parte del segundo producto olefínico.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el segundo producto olefínico es una mezcla C₁₆-C₃₀ de vinilideno y/u olefinas internas.
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye la alquilación de productos aromáticos mediante el uso del segundo producto olefínico o que incluye la hidroformilación y alcoxilación del segundo producto olefínico para producir moléculas precursoras de hidrocarburos de campos petroleros lineales y ramificadas

12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que incluye la alquilación de productos aromáticos mediante el uso del tercer producto olefínico o que incluye la hidroformilación y alcoxilación del tercer producto olefínico para producir moléculas precursoras de hidrocarburos de campos petroleros lineales y ramificadas.
- 5 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, que incluye la alquilación de productos aromáticos mediante el uso de la fracción C₁₅⁺ que procede del primer producto olefínico o que incluye la hidroformilación y alcoxilación de la fracción C₁₅⁺ que procede del primer producto olefínico para producir moléculas precursoras de hidrocarburos de campos petroleros lineales y ramificadas.
- 10 14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que incluye la deshidratación del condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas para convertir cualquier hidrocarburo oxigenado en alfa olefinas.
- 15 15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el condensado de Fischer-Tropsch que contiene olefinas incluye al menos un 50 % en masa de olefinas y se obtiene de un proceso de Fischer-Tropsch catalítico a base de Fe.

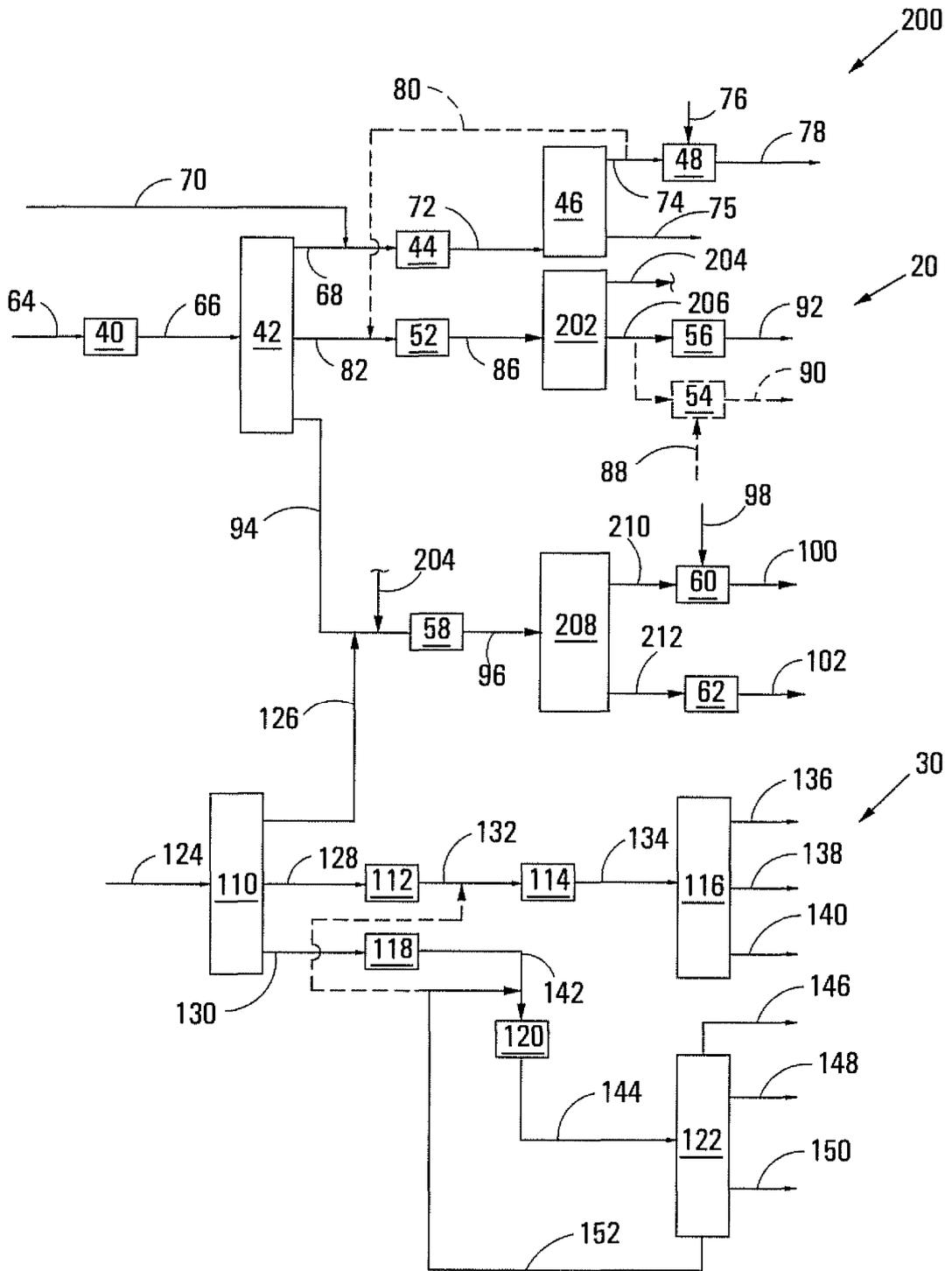


FIG 2