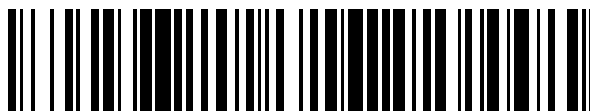


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 145**

51 Int. Cl.:

C10G 65/10 (2006.01)
C10G 65/18 (2006.01)
C10G 67/04 (2006.01)
C10G 65/00 (2006.01)
C10G 69/02 (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)
C10G 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014 PCT/EP2014/063849**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000841**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14735909 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3017024**

54 Título: **Proceso para revalorizar residuos pesados de refinería para dar productos petroquímicos**

30 Prioridad:

02.07.2013 EP 13174770

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2018

73 Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (50.0%)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA y
SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)

72 Inventor/es:

HOUSMANS, THOMAS, HUBERTUS, MARIA y
OPRINS, ARNO, JOHANNES, MARIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 145 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para revalorizar residuos pesados de refinería para dar productos petroquímicos

5 La presente invención se refiere a un proceso para revalorizar residuos pesados de refinería para dar productos petroquímicos.

10 Convencionalmente, el crudo se procesa, por medio de destilación, para dar varias cortes tales como nafta, gasóleos y residuos. Cada uno de estos cortes tiene varios usos potenciales, tales como para producir combustibles de transporte tales como gasolina, diésel y queroseno, o como alimentaciones para algunos productos petroquímicos y otras unidades de procesamiento.

15 Los cortes de crudo ligeros, tales como naftas y algunos gasóleos pueden usarse para producir olefinas ligeras y compuestos aromáticos de un solo anillo por medio de procesos, tal como craqueo a vapor, en el que la corriente de alimentación de hidrocarburo se evapora y se diluye con vapor y entonces se expone a una temperatura muy alta (de 800°C a 860°C) en tubos (de reactor) de horno de bajo tiempo de residencia (<1 segundo). En un proceso de este tipo, las moléculas de hidrocarburo en la alimentación se transforman en moléculas (en promedio) más cortas y moléculas con relaciones menores de hidrógeno con respecto a carbono (tal como olefinas) en comparación con las moléculas de alimentación. Este proceso también genera hidrógeno como un subproducto útil y cantidades significativas de coproductos de menor valor, tales como metano y compuestos aromáticos C9+ y especies aromáticas condensadas (que contienen dos o más anillos aromáticos que comparten bordes).

20 Normalmente, las especies aromáticas más pesadas (o de mayor punto de ebullición), tales como residuos, se procesan adicionalmente en una refinería de crudo para maximizar los rendimientos de productos (destilables) más ligeros a partir del crudo. Este procesamiento puede llevarse a cabo mediante procesos tales como hidro craqueo (mediante el cual la alimentación de hidro craqueo se expone a un catalizador adecuado en condiciones que dan como resultado que algo de la fracción de las moléculas de alimentación se rompa en moléculas de hidrocarburo más cortas con la adición simultánea de hidrógeno). El hidro craqueo con corriente en refinería de crudo pesado se lleva a cabo normalmente a altas presiones y temperaturas y por tanto tiene un alto coste de capital.

30 Un aspecto de una combinación de este tipo de destilación de crudo y craqueo a vapor de los cortes de destilación más ligeros es el capital y otros costes asociados con la destilación fraccionada de crudo. Los cortes de crudo más pesados (es decir aquellos que experimentan ebullición más allá de ~350°C) son relativamente ricos en especies aromáticas sustituidas y especialmente especies aromáticas condensadas sustituidas (que contienen dos o más anillos aromáticos que comparen bordes) y en condiciones de craqueo a vapor estos materiales proporcionan cantidades sustanciales de subproductos pesados tales como compuestos aromáticos C9+ y compuestos aromáticos condensados. Por tanto, una consecuencia de la combinación convencional de destilación de crudo y craqueo a vapor es que una fracción sustancial del crudo no se procesa por medio del craqueador a vapor ya que el rendimiento de craqueo de productos valiosos a partir de cortes más pesados no se considera que sea suficientemente alto, en comparación con el valor del combustible de refinería alternativo.

45 Otro aspecto de la tecnología comentada anteriormente es que, incluso cuando solo se procesan cortes de crudo ligero (tal como nafta) por medio de craqueo a vapor, una fracción significativa de la corriente de alimentación se convierte en subproductos pesados de bajo valor, tales como compuestos aromáticos C9+ y compuestos aromáticos condensados. Con naftas y gasóleos típicos, estos subproductos pesados pueden constituir del 2 al 25% del rendimiento de producto total (tabla VI, página 295, Pyrolysis: Theory and Industrial Practice de Lyle F. Albright *et al*, Academic Press, 1983). Aunque esto representa una disminución financiera significativa de la nafta y/o el gasóleo caros a un material de menor valor a escala de un craqueador a vapor convencional, el rendimiento de estos subproductos pesados no justifica normalmente la inversión de capital requerida para revalorizar estos materiales (por ejemplo mediante hidro craqueo) para dar corrientes que pueden producir cantidades significativas de productos químicos de mayor valor. Esto se debe parcialmente a que las plantas de hidro craqueo tienen altos costes de capital y, como con la mayoría de los procesos de productos petroquímicos, el coste de capital de estas unidades aumenta a escala normalmente con una producción elevada hasta la potencia de 0,6 o 0,7. Por consiguiente, normalmente se considera que los costes de capital de una unidad de hidro craqueo de escala pequeña son demasiado altos para justificar una inversión de este tipo para procesar subproductos pesados de craqueador a vapor.

60 Otro aspecto del hidro craqueo convencional de corrientes de refinería de crudo pesado, tales como residuos, es que se lleva a cabo normalmente en condiciones de compromiso elegidas para conseguir la conversión global deseada. Como las corrientes de alimentación contienen una mezcla de especies con un intervalo de facilidad de craqueo, esto da como resultado que algo de la fracción de los productos destilables formados mediante hidro craqueo de especies hidro craqueadas de manera relativamente fácil se convierta adicionalmente en las condiciones necesarias para someter a hidro craqueo especies más difíciles de hidro craquear. Esto aumenta el consumo de hidrógeno y las dificultades de gestión de calor asociadas con el proceso y también aumenta el rendimiento de moléculas ligeras, tales como metano, a costa de especies más valiosas.

65

Un resultado de una combinación de este tipo de destilación de crudo y craqueo a vapor de los cortes de destilación más ligeros es que los tubos de horno de craqueo a vapor normalmente no son adecuados para el procesamiento de cortes que contienen cantidades significativas de material con un punto de ebullición mayor de ~350°C, ya que es difícil garantizar una evaporación completa de estos cortes antes de exponer la corriente de hidrocarburo y vapor mixta a las altas temperaturas requeridas para fomentar el craqueo térmico. Si están presentes gotas de hidrocarburo líquido en las secciones calientes de tubos de craqueo, el coque se deposita rápidamente sobre la superficie de los tubos, lo que reduce la transferencia de calor y aumenta la caída de presión y en última instancia acorta el funcionamiento del tubo de craqueo, necesitando una parada del horno para permitir la descoquización. Debido a esta dificultad, una parte significativa del crudo original no puede procesarse para dar olefinas ligeras y especies aromáticas por medio de un craqueador a vapor.

El documento US2009173665 se refiere a un catalizador y a un proceso para aumentar el contenido en compuestos monoaromáticos de materias primas hidrocarbonadas que incluyen compuestos aromáticos polinucleares, pudiendo conseguirse el aumento en compuestos monoaromáticos con un aumento en los rendimientos de gasolina/diésel y mientras se reducen los compuestos no deseados, proporcionando de ese modo una vía para revalorizar hidrocarburos que incluyen cantidades significativas de compuestos aromáticos polinucleares.

La solicitud internacional WO2005/073349 se refiere a un hidrocraqueador de baja intensidad para procesar inicialmente alimentaciones cerosas más pesadas que combustibles destilados para dar combustibles destilados de punto de enturbiamiento y/o de congelación menor así como una corriente isoparafínica pesada, que es adecuada para desencerar, o bien catalíticamente o bien mediante extracción por disolvente, hasta aceites de base isoparafínica de bajo punto de licuefacción de un índice de viscosidad excepcionalmente alto y una volatilidad baja. El proceso dado a conocer en el documento WO2005073349 comprende las etapas de: (a) fraccionar una materia prima para dar un primer destilado que comprende hidrocarburos C5 a 160°C, y un segundo destilado que comprende hidrocarburos de 160°C a 371°C, y un tercer destilado que comprende hidrocarburos a 371°C +; (b) someter a hidrocrqueo el tercer destilado en un hidrocraqueador de baja intensidad para producir un hidrocrqueado; (c) alimentar el segundo destilado a un segundo fraccionador; (c) alimentar el hidrocrqueado al segundo fraccionador; (d) recuperar del segundo fraccionador una primera fracción de combustible destilada, una fracción de lubricante ligera y una fracción de lubricante cerosa; (e) someter a hidrodesencerado la fracción de lubricante cerosa para formar un producto desencerado; (f) fraccionar el producto desencerado en un tercer fraccionador.

El documento US 3891539 se refiere al hidrocrqueo de aceites hidrocarbonados pesados que tienen desde aproximadamente el 10 hasta el 50 por ciento en volumen que experimenta ebullición por encima de los 1000°F y que contienen cantidades apreciables de azufre, nitrógeno y compuestos que contienen metales, así como asfaltenos y otros hidrocarburos que forman coque, en el que los aceites hidrocarbonados pesados se convierten en una fracción menor de fueloil residual pesado y una fracción mayor de gasolina con bajo contenido en azufre.

El documento US 3660270 se refiere a un proceso de dos fases para producir nafta a partir de destilados de petróleo.

El documento US 4137147 (que corresponde al documento FR 2 364 879) se refiere a un proceso selectivo para producir hidrocarburos olefínicos ligeros, principalmente aquellos con 2 y 3 átomos de carbono respectivamente por molécula, particularmente etileno y propileno, que se obtienen mediante la hidrogenólisis o el hidrocrqueo seguido de craqueo a vapor.

El documento US 3842138 se refiere a un método de craqueo térmico en presencia de hidrógeno de una carga de hidrocarburos de petróleo, en el que el proceso de hidrocrqueo se lleva a cabo a una presión de 5 y 70 bar en la salida del reactor con tiempos de residencia muy bajos de 0,01 y 0,5 segundos y un intervalo de temperatura en la salida del reactor que se extiende entre 625 y 1000°C. El proceso Unicracking LCO de UOP usa hidrocrqueo de conversión parcial para producir reservas de gasolina y diésel de alta calidad en un esquema de una pasada sencillo. La materia prima se procesa a través de un catalizador de pretratamiento y entonces se somete a hidrocrqueo en la misma fase. Los productos se separan posteriormente sin la necesidad de recircular el líquido. El proceso Unicracking LCO puede diseñarse para un funcionamiento de presión menor, es decir el requisito de presión será algo mayor que el hidrotatamiento de alta intensidad, pero significativamente menor que un diseño de unidad de hidrocrqueo de conversión completa y conversión parcial convencional. El producto destilado central revalorizado supone un componente de mezclado de diésel con contenido en azufre ultrabajo (ULSD) adecuado. El producto de nafta del hidrocrqueo a baja presión de LCO tiene un bajo contenido en azufre y un alto contenido en octano y puede mezclarse directamente en la reserva de gasolina con contenido en azufre ultrabajo (ULSG).

El documento US 7.513.988 se refiere a un proceso para tratar compuestos que comprende dos o más anillos aromáticos condensados para saturar al menos un anillo y entonces escindir el anillo saturado resultante de la parte aromática del compuesto para producir una corriente de alcanos C2-4 y una corriente aromática. Un proceso de este tipo puede integrarse con un craqueador (a vapor) de hidrocarburo (por ejemplo etileno), de modo que el hidrógeno del craqueador puede usarse para saturar y escindir los compuestos que comprenden dos o más anillos aromáticos y la corriente de alcanos C2-4 puede alimentarse al craqueador de hidrocarburo, o puede integrarse con un

craqueador de hidrocarburo (por ejemplo craqueador a vapor) y una unidad de etilbenceno, es decir para tratar los residuos pesados del procesamiento de arenas petrolíferas, arenas bituminosas, petróleos de esquisto o cualquier petróleo que tenga un alto contenido de compuestos aromáticos de anillos condensados para producir una corriente adecuada para la producción petroquímica.

5 El documento US2005/0101814 se refiere a un proceso para mejorar el contenido en parafina de una materia prima para una unidad de craqueo a vapor, que comprende: hacer pasar una corriente de alimentación que comprende hidrocarburos C5 a C9, incluyendo parafinas normales C5 a C9, en un reactor de apertura de anillo, comprendiendo el reactor de apertura de anillo un catalizador que se hace funcionar en condiciones para convertir hidrocarburos aromáticos en naftenos y un catalizador que se hace funcionar en condiciones para convertir naftenos en parafinas, y producir una segunda corriente de alimentación; y hacer pasar al menos una parte de la segunda corriente de alimentación a una unidad de craqueo a vapor.

15 El documento US 7.067.448 se refiere a un proceso para la fabricación de n-alcanos a partir de fracciones de petróleo mineral y fracciones de plantas de conversión térmica o catalítica que contienen alcanos cíclicos, alquenos, alquenos cíclicos y/o compuestos aromáticos. Más detalladamente, esta publicación se refiere a un proceso para procesar fracciones de petróleo mineral ricas en compuestos aromáticos, en el que los alcanos cíclicos obtenidos tras la hidrogenación de los compuestos aromáticos se convierten en n-alcanos de una longitud de cadena que en la medida de lo posible es menor que la de carbonos cargados.

20 El documento US2009/173665 se refiere a un catalizador y a un proceso para aumentar el contenido en compuestos monoaromáticos de materias primas hidrocarbonadas que incluyen compuestos aromáticos polinucleares, pudiendo alcanzarse el aumento en compuestos monoaromáticos con un aumento en los rendimientos de gasolina/diésel y mientras se reducen los compuestos no deseados, proporcionando de ese modo una vía para revalorizar hidrocarburos que incluyen cantidades significativas de compuestos aromáticos polinucleares.

25 El proceso LCO tal como se comentó anteriormente se refiere a un hidro craqueo de conversión completa de LCO en nafta, en el que LCO es una corriente que contiene compuestos monoaromáticos y compuestos diaromáticos. Una consecuencia del hidro craqueo de conversión completa es que se obtiene una nafta, altamente nafténica, con bajo contenido en octano, que tiene que reformarse para producir el octano requerido para el mezclado del producto.

35 El documento WO2006/122275 se refiere a un proceso para revalorizar una materia primera de crudo hidrocarbonado pesado para dar un petróleo que es menos denso o más ligero y contiene menos azufre que la materia prima de crudo hidrocarbonado pesado original, al tiempo que se elaboran materiales de valor añadido, tales como olefinas y compuestos aromáticos, proceso que comprende, entre otros, las etapas de: combinar una parte del crudo hidrocarbonado pesado con un catalizador soluble en petróleo para formar una mezcla de reactivos, hacer reaccionar la materia prima pretratada a una presión de hidrógeno relativamente baja para formar una corriente de producto, incluyendo una primera parte de la corriente de producto un petróleo ligero e incluyendo una segunda parte de la corriente de producto un residuo de crudo pesado, e incluyendo una tercera parte de la corriente de producto un gas hidrocarbonado ligero, e inyectar una parte de la corriente de gas hidrocarbonado ligero en una unidad de craqueo para producir corrientes que contienen hidrógeno y al menos una olefina.

45 El documento WO2011005476 se refiere a un proceso para el tratamiento de aceites pesados, incluyendo crudos, residuo de vacío, arenas bituminosas, bitumen y gasóleos de vacío usando un proceso de pretratamiento por hidrotratamiento catalítico, específicamente el uso de catalizadores de hidrodeshidrogenación (HDM) e hidrodeshidrosulfuración (HDS) en serie con el fin de mejorar la eficiencia de una refinería coquizadora posterior.

50 El documento US2008/194900 se refiere a un proceso de olefinas para craqueo a vapor en una corriente de nafta que contiene compuestos aromáticos que comprende: recuperar olefinas y corrientes de gasolina de pirólisis a partir de un efluente de horno de craqueo a vapor, hidrogenar la corriente de gasolina de pirólisis y recuperar una corriente de C6-C8 de la misma, someter a hidrotratamiento una corriente de nafta que contiene compuestos aromáticos para obtener una alimentación de nafta, desaromatizar la corriente de C6-C8 con la corriente de alimentación de nafta en una unidad de extracción de compuestos aromáticos común para obtener una corriente de refinado; y alimentar la corriente de refinado al horno de craqueo a vapor.

55 El documento WO2008092232 se refiere a un proceso para la extracción de componentes químicos de una materia prima, tal como un petróleo, un condensado de gas natural o una materia prima petroquímica, una materia prima de nafta de rango completo, que comprende las etapas de: someter la materia prima de nafta de rango completo a un proceso de desulfuración, separar de la materia prima de nafta de rango completo desulfurada una fracción de hidrocarburos C6 a C11, recuperar de la fracción de hidrocarburos C6 a C11 una fracción de compuestos aromáticos, una fracción de precursores de compuestos aromáticos y una fracción de refinado en una unidad de extracción de compuestos aromáticos, convertir los precursores de compuestos aromáticos en la fracción de precursores de compuestos aromáticos en compuestos aromáticos, y recuperar compuestos aromáticos de la etapa en la unidad de extracción de compuestos aromáticos.

65

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para revalorizar nafta, condensados de gas y alimentaciones de cola pesada para dar compuestos aromáticos y alimentaciones de craqueador de LPG.

5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada, en el que puede alcanzarse un alto rendimiento de etileno y propileno.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada, en el que puede procesarse un amplio espectro de materias primas hidrocarbonadas, es decir una alta flexibilidad de alimentación.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada, en el que puede alcanzarse un alto rendimiento de compuestos aromáticos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para revalorizar una materia prima de crudo para dar productos petroquímicos, más específicamente olefinas ligeras y BTX/compuestos monoaromáticos.

20 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para revalorizar una materia prima de crudo para dar productos petroquímicos con una alta eficiencia de carbono e integración de hidrógeno.

La presente invención se refiere a un proceso para revalorizar residuos pesados de refinería para dar productos petroquímicos, que comprende las etapas según la reivindicación 1.

25 Basándose en estas etapas pueden alcanzarse uno o más de los objetos. Los presentes inventores han encontrado que la integración de hidrógeno con craqueador a vapor o deshidrogenación da como resultado un coste mucho menor para la producción de hidrógeno en comparación con una refinería, ya que los productos petroquímicos (olefinas ligeras y BTX) contienen menos hidrógeno en comparación con gasolina y diésel, por tanto el proceso combinado es mucho más económico en términos de gestión de hidrógeno.

30 Según la presente invención, se aplica la tecnología de hidrocrqueo de residuo para convertir el tipo de material de residuo de vacío que no era posible procesar de la manera mencionada anteriormente en varias corrientes de producto que corresponden aproximadamente a LPG, una corriente en su mayor parte monoaromática, una corriente en su mayor parte di-/triaromática y una corriente que contiene en su mayor parte compuestos poliaromáticos superiores. A diferencia de la aplicación típica en la operación en refinería, en la que el propósito más importante es la revalorización a fracciones de nafta, gasolina o diésel específicas y la maximización de uno o más de estos rendimientos específicos, los presentes inventores están optimizando la unidad de hidrocrqueo de residuo para minimizar la formación de coque/brea y la producción de metano. El efluente resultante se revaloriza entonces adicionalmente teniendo en cuenta el número de anillos moleculares en los compuestos individuales y para separarlos de manera correspondiente (solo por medio de un intervalo de ebullición o también aplicando por ejemplo tecnología de desaromatización (posiblemente separando solo componentes de n-parafina)). Estas corrientes se revalorizan entonces de la manera más eficiente dependiendo de su "número de anillos" ya sea en una unidad GHC (compuestos monoaromáticos) para maximizar la producción de BTX y minimizar el consumo de hidrógeno; en una unidad de hidrocrqueo de apertura de anillo (compuestos di-/triaromáticos) cuando la producción de gasolina/diésel no es clave para producir productos petroquímicos; en una recirculación del producto muy pesado al propio hidrocrqueador de residuo de los componentes de anillo tri/tetra+ teniendo posiblemente una corriente de sangrado. Alternativamente, una unidad de FCC de residuo puede aplicarse de manera similar reemplazando el hidrocrqueador de residuo (o incluso el hidrocrqueador de residuo y la VDU), pero esto es probable que dé como resultado mayores pérdidas de carbono al metano y coque en comparación con un hidrocrqueador de residuo, sin embargo a una inversión menor a cambio.

55 El efluente del proceso de apertura de anillo es altamente monoaromático y entonces se alimenta a la unidad GHC para una revalorización adicional a LPG (corriente de alto valor para el craqueador a vapor y/o PDH/BDH) y BTX (alta pureza). Si no se incluye desaromatización (o similar) entre las diferentes etapas de hidrocrqueo, el proceso se vuelve una cascada de reactores de hidrocrqueo secuencial (o conceptos de reactor individuales/combinados) y pueden obtenerse beneficios adicionales reduciendo solo la presión requerida en cada sección en vez de tener que inyectar rápidamente el efluente y volver a comprimir cada vez. Esto tendrá ventajas energéticas significativas, pero añade algo de volumen adicional a las etapas de procesamiento posterior debido a una mayor carga de gas.

60 Preferiblemente, las corrientes que se originan de las diferentes operaciones unitarias se recirculan a la unidad que tiene una composición de alimentación similar, es decir los materiales similares a LCO pasan por el proceso de apertura de anillo, posiblemente tras desaromatización o similar; las corrientes monoaromáticas como la nafta altamente aromática producida pasarán a la unidad GHC, etcétera. En particular, las corrientes más pesadas (menor valor) como la fracción C9, CD y CBO de la operación de craqueador a vapor también se recircularán preferiblemente al hidrocrqueador de residuo (en su mayor parte para el aceite negro de carbono, CBO, *carbon*

65

black oil) y al proceso de apertura de anillo (en su mayor parte para la fracción C9+ y destilados craqueados, CD, *cracked distillates*) para maximizar los rendimientos químicos de alto valor.

5 Los presentes inventores han encontrado que usando hidrocrqueo "convencional" para la apertura de anillo especies nafténicas se convierten en parafinas a costa de la producción de BTX y se aumenta el consumo de hidrógeno. Para producir el máximo de etileno por medio de craqueo a vapor (posiblemente tras isomerización inversa) o propileno por medio de PDH esto puede desearse, pero de lo contrario hay una ventaja distinta en el envío de corrientes ricas nafténicas por medio de una unidad GHC. De esta manera, los compuestos nafténicos se convierten en BTX (maximización) y se minimiza la adición de hidrógeno.

10 Para el proceso descrito en este caso no existe la necesidad expresa de separar, por ejemplo, las fracciones de LPG, gasolina y diésel como tal. Los compuestos monoaromáticos y LPG pueden enviarse, por ejemplo, a una unidad GHC juntos. Esto evita tener que condensar y separar (parte de) esta corriente y el LPG no tendrá ningún efecto adverso sobre el rendimiento de GHC o incluso ayudará a la evaporación de la alimentación. La combinación del proceso de apertura de anillo con el reactor GHC da como resultado beneficios adicionales y puede evitar las etapas de separación intermedias en total (a costa de una unidad GHC ligeramente mayor). La forma última de esta integración es el concepto de hidrocrqueo secuencial o concepto de reactor integrado.

15 La optimización adicional incluye aplicar desaromatización, des-n-parafinización, desparafinización, etcétera; aplicar isomerización inversa para aumentar los rendimientos de etileno, PDH y BDH para aumentar la eficiencia de carbono global. En realizaciones específicas, la eliminación de la VDU, la inclusión de DCU como alternativa a la revalorización de pesados/VR, FCC y combinaciones de los mismos de manera similar a la optimización de refinería normal pueden reemplazar el hidrocrqueador de residuo.

20 Si solo el craqueo de gas y/o PDH/BDH son los más deseables, toda la nafta y el corte más ligero (monoaromático o inferior) pueden enviarse a una unidad FHC (o tras desaromatización a una GHC). En una realización preferida, el corte central tiene que pasar por el proceso de apertura de anillo y el efluente se añade entonces a la alimentación monoaromática a la unidad FHC o GHC (posiblemente dos unidades independientes en la práctica).

25 Basándose en la presente invención, es decir una combinación de un hidrocrqueador de residuo (o hidrocrqueador de conversión completa), un reactor de apertura de anillo y el proceso GHC, ahora puede revalorizarse completamente toda una alimentación de crudo para dar solo olefinas ligeras y BTX usando el proceso de conversión apropiado basado en concentración de estructuras anulares mono, di, tri y superiores en los respectivos intervalos de ebullición ayudado posiblemente por otras técnicas de separación, como desaromatización/extracción.

30 El proceso expuesto anteriormente comprende además separar productos de reacción de dicha GHC de la etapa (c) a una corriente superior, que contiene hidrógeno, metano, etano y gas de petróleo licuado, y una corriente inferior, que contiene compuestos hidrocarbonados aromáticos, y una pequeña cantidad de hidrógeno y compuestos hidrocarbonados no aromáticos.

35 El proceso incluye alimentar la corriente superior desde la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) a una unidad de craqueador a vapor, preferiblemente tras separación, es decir sin hidrógeno y metano, componentes que normalmente no se enviarán a los hornos sino aguas abajo.

40 Según una realización preferida, la separación en la etapa (c) se lleva a cabo de modo que dicha corriente rica en compuestos monoaromáticos que comprende compuestos monoaromáticos que tienen un intervalo de ebullición de desde 70°C hasta 217°C se alimenta a dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) y dicha corriente rica en compuestos poliaromáticos que comprende compuestos poliaromáticos que tienen un intervalo de ebullición de desde 217°C y superior se alimenta a dicha área de reacción de apertura de cadena.

45 Tal como se comentó anteriormente, dicha corriente rica en compuestos poliaromáticos de la etapa (b) se trata previamente en una unidad de extracción de compuestos aromáticos, unidad de extracción de compuestos aromáticos desde la que su corriente inferior se alimenta a dicha área de reacción para apertura de anillo y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor.

50 Una unidad de extracción de compuestos aromáticos de este tipo es preferiblemente del tipo de una unidad de destilación, o del tipo de una unidad de extracción de disolvente, o una combinación de las mismas. Según otra realización, la unidad de extracción de compuestos aromáticos se hace funcionar con tamices moleculares

55 En el caso de una unidad de extracción de disolvente, su corriente superior se lava para la eliminación de disolvente, devolviéndose el disolvente así recuperado a dicha unidad de extracción de disolvente y alimentándose la corriente superior así lavada a dicha unidad de craqueador a vapor.

60 En una realización preferida, dicha corriente inferior de dicha unidad de destilación se trata previamente en una unidad de destilación de vacío (VDU), unidad de destilación de vacío en la que dicha alimentación se separa en una

ES 2 663 145 T3

corriente superior y una corriente inferior, y alimentando dicha corriente inferior a dicha área de hidrocrqueo de la etapa (b), comprendiendo además alimentar dicha corriente superior a dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos.

5 El presente proceso comprende además alimentar dicha corriente superior de dicha unidad de destilación de la etapa (a) a una sección de separación, sección de separación en la que dicha corriente superior se separa en una corriente rica en compuestos aromáticos y una corriente rica en parafinas, alimentándose preferiblemente dicha corriente rica en parafinas a dicha unidad de craqueador a vapor y alimentándose dicha corriente rica en compuestos aromáticos a dicho hidrocrqueador de gasolina (GHC).

10 Según una realización preferida, la presente comprende además separar productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor en una corriente superior, que comprende alcanos C2 - C6, una corriente central, que comprende C2=, C3= y C4=, y una corriente inferior, que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos, compuestos hidrocarbonados no aromáticos y C9+, que comprende además especialmente devolver dicha corriente superior a dicha unidad de craqueo a vapor y que comprende además separar dicha corriente inferior a gasolina de pirólisis y una corriente que contiene C9+, aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD). La corriente central se refiere en principio a los productos de alto valor. El hidrógeno y el metano están presentes principalmente en la corriente central y estos componentes pueden separarse de la corriente central y pueden usarse para otros propósitos en el presente método.

20 La corriente que contiene CBO y CD puede enviarse al área de reacción para apertura de anillo y/o al área de reacción de hidrocrqueo de la etapa (b).

25 Dicha gasolina de pirólisis se envía preferiblemente a dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) de la etapa (c).

30 La corriente inferior de productos de reacción de dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) se separa preferiblemente en una fracción rica en BTX y en una fracción pesada, enviándose preferiblemente dicha corriente superior de la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) a una unidad de deshidrogenación. Se prefiere enviar solo la fracción C3-C4 a la unidad de deshidrogenación.

35 Tal como se comentó anteriormente en relación con la gestión de hidrógeno, se prefiere recuperar hidrógeno de los productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor y alimentar el hidrógeno así recuperado a dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) y/o dicha área de reacción para apertura de anillo y/o a la unidad de hidrocrqueo de residuo. Además, se prefiere recuperar hidrógeno de dicha unidad de deshidrogenación y alimentar el hidrógeno así recuperado a dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) y/o dicha área de reacción para apertura de anillo y/o a la unidad de hidrocrqueo de residuo.

40 Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha área de reacción para apertura de anillo son una temperatura de desde 100°C hasta 500°C y una presión de desde 2 hasta 10 MPa junto con desde 50 hasta 300 kg de hidrógeno por 1.000 kg de materia prima por un catalizador de hidrogenación aromático y hacer pasar la corriente resultante a una unidad de escisión de anillo a una temperatura de desde 200°C hasta 600°C y una presión de desde 1 hasta 12 MPa junto con desde 50 hasta 200 kg de hidrógeno por 1.000 kg de dicha corriente resultante por un catalizador de escisión de anillo.

45 Según una realización preferida, el presente proceso comprende además devolver una corriente con alto contenido en compuestos poliaromáticos del área de reacción para apertura de anillo a dicha área de hidrocrqueo, además de alimentar una corriente con alto contenido en compuestos monoaromáticos del área de reacción para apertura de anillo a dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) de la etapa (c).

50 Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) son una temperatura de reacción de 300-580°C, preferiblemente de 450-580°C, más preferiblemente de 470-550°C, una presión de 0,3-5 MPa manométricos, preferiblemente a una presión de 0,6-3 MPa manométricos, de manera particularmente preferible a una presión de 1-2 MPa manométricos, lo más preferiblemente a una presión de 1,2-1,6 MPa manométricos, una velocidad espacial horaria en peso (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) de 0,1-10 h-1, preferiblemente de 0,2-6 h-1, más preferiblemente de 0,4-2 h-1.

60 Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de craqueo a vapor son una temperatura de reacción de aproximadamente 750-900°C, tiempos de residencia de 50-1000 milisegundos y una presión seleccionada de atmosférica hasta 175 kPa manométricos.

65 Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha área de hidrocrqueo de la etapa (b) son una temperatura de 300-580°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h-1, preferiblemente a una temperatura de 300-450°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h-1, más preferiblemente a una temperatura de 300-400°C, una presión de 600-3000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-2 h-1.

La materia prima hidrocarbonada de la etapa (a) se elige del grupo de crudo, queroseno, diésel, gasóleo atmosférico (AGO), condensados de gas, ceras, nafta contaminada con crudo, gasóleo de vacío (VGO), residuo de vacío, residuo atmosférico, nafta y nafta pretratada, o una combinación de los mismos.

5 La presente invención se refiere además al uso de una fracción ligera gaseosa de una materia prima hidrocarbonada sometida a hidrocraqueo con apertura de anillo de múltiples fases como materia prima para una unidad de craqueo a vapor.

10 El término “crudo” tal como se usa en el presente documento se refiere al petróleo extraído de formaciones geológicas en su forma no refinada. Cualquier crudo es adecuado como material de fuente para el proceso de esta invención, incluyendo crudos pesado arábigo, ligero arábigo, de otro golfo, crudo Brent, del Mar del Norte, crudos del norte y oeste de África, crudos indonesio, chino y mezclas de los mismos, pero también petróleo de esquisto, arenas bituminosas y petróleos de base biológica. El crudo es preferiblemente petróleo convencional que tiene una gravedad API de más de 20° API medida mediante la norma ASTM D287. Más preferiblemente, el crudo usado es un crudo ligero que tiene una gravedad API de más de 30° API. Lo más preferiblemente, el crudo comprende crudo ligero arábigo. El crudo ligero arábigo tiene normalmente una gravedad API de entre 32-36° API y un contenido en azufre de entre el 1,5-4,5% en peso.

20 El término “petroquímicos” o “productos petroquímicos” tal como se usa en el presente documento se refiere a productos químicos derivados de crudo que no se usan como combustibles. Los productos petroquímicos incluyen olefinas y compuestos aromáticos que se usan como materia prima básica para producir productos químicos y polímeros. Los productos petroquímicos de alto valor incluyen olefinas y compuestos aromáticos. Las olefinas de alto valor típicas incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno, ciclopentadieno y estireno. Los compuestos aromáticos de alto valor típicos incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

30 El término “combustibles” tal como se usa en el presente documento se refiere a productos derivados de crudo usados como portador de energía. A diferencia de los productos petroquímicos, que son una colección de compuestos ampliamente definidos, los combustibles normalmente son mezclas complejas de diferentes compuestos hidrocarbonados. Los combustibles producidos comúnmente por refinerías de petróleo incluyen, pero no se limitan a, gasolina, combustible de avión, combustible diésel, fueloil pesado y coque de petróleo.

35 El término “gases producidos por la unidad de destilación de crudo” o “fracción de gases” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción obtenida en un proceso de destilación de crudo que es gaseoso a temperaturas ambientales. Por consiguiente, la “fracción de gases” derivada mediante destilación de crudo comprende principalmente hidrocarburos C1-C4 y puede comprender además impurezas tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. En esta memoria descriptiva, otras fracciones de petróleo obtenidas mediante destilación de crudo se denominan “nafta”, “queroseno”, “gasóleo” y “residuo”. Los términos nafta, queroseno, gasóleo y residuo se usan en el presente documento teniendo su significado aceptado generalmente en el campo de los procesos de refinería de petróleo; véase Alfke *et al.* (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. A este respecto, debe indicarse que puede haber solapamiento entre las diferentes fracciones de destilación de crudo debido a la mezcla compleja de los compuestos hidrocarbonados comprendidos en el crudo y los límites técnicos al proceso de destilación de crudo. Preferiblemente, el término “nafta” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-200°C, más preferiblemente de aproximadamente 30-190°C. Preferiblemente, la nafta ligera es la fracción que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-100°C, más preferiblemente de aproximadamente 30-90°C. La nafta pesada tiene preferiblemente un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 80-200°C, más preferiblemente de aproximadamente 90-190°C. Preferiblemente, el término “queroseno” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180-270°C, más preferiblemente de aproximadamente 190-260°C. Preferiblemente, el término “gasóleo” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 250-360°C, más preferiblemente de aproximadamente 260-350°C. Preferiblemente, el término “residuo” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 340°C, más preferiblemente de más de aproximadamente 350°C.

60 Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de refinería” se refiere a una sección de un complejo de planta petroquímica para la conversión de crudo para dar productos petroquímicos y combustibles. A este respecto, debe indicarse que una unidad para síntesis de olefinas, tal como un craqueador a vapor, se considera que también representa una “unidad de refinería”. En esta memoria descriptiva, diferentes corrientes de hidrocarburos producidas mediante unidades de refinería o producidas en operaciones unitarias de refinería se denominan: gases derivados de unidad de refinería, destilado ligero derivado de unidad de refinería, destilado central derivado de unidad de refinería y destilado pesado derivado de unidad de refinería. El término “gases

derivados de unidad de refinería” se refiere a la fracción de los productos producidos en una unidad de refinería que es gaseosa a temperaturas ambientales. Por consiguiente, la corriente de gas derivada de unidad de refinería puede comprender compuestos gaseosos tales como LPG y metano. Otros componentes comprendidos en la corriente de gas derivada de unidad de refinería pueden ser hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los términos destilado ligero, destilado central y destilado pesado se usan en el presente documento teniendo su significado aceptado generalmente en el campo de procesos de refinería de petróleo; véase Speight, J. G. (2005) loc.cit. A este respecto, debe indicarse que puede haber un solapamiento entre diferentes fracciones de destilación debido a la mezcla compleja de los compuestos hidrocarbonados comprendidos en la corriente de producto producida mediante operaciones unitarias de refinería y los límites técnicos al proceso de destilación usado para separar las diferentes fracciones. Preferiblemente, el destilado ligero derivado de unidad de refinería es el destilado de hidrocarburo obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-200°C, más preferiblemente de aproximadamente 30-190°C. El “destilado ligero” es a menudo relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático. Preferiblemente, el destilado central derivado de unidad de refinería es el destilado de hidrocarburo obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180-360°C, más preferiblemente de aproximadamente 190-350°C. El “destilado central” es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen dos anillos aromáticos. Preferiblemente, el destilado pesado derivado de unidad de refinería es el destilado de hidrocarburo obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 340°C, más preferiblemente de más de aproximadamente 350°C. El “destilado pesado” es relativamente rico en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados.

El término “hidrocarburos aromáticos” o “compuestos aromáticos” se conoce muy ampliamente en la técnica. Por consiguiente, el término “hidrocarburo aromático” se refiere a hidrocarburo conjugado cíclicamente con una estabilidad (debido a deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura localizada hipotética (por ejemplo estructura Kekulé). El método más común para determinar la aromaticidad de un hidrocarburo dado es la observación de la diatropicidad en el espectro de $^1\text{H-RMN}$, por ejemplo la presencia de desplazamientos químicos en el intervalo de desde 7,2 hasta 7,3 ppm para protones de anillo de benceno.

Los términos “hidrocarburos nafténicos” o “naftenos” o “cicloalcanos” se usan en el presente documento teniendo su significado establecido y por consiguiente se refiere a tipos de alcanos que tienen uno o más anillos de átomos de carbono en la estructura química de sus moléculas.

El término “olefina” se usa en el presente documento teniendo su significado ampliamente establecido. Por consiguiente, olefina se refiere a un compuesto hidrocarbonado insaturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, el término “olefinas” se refiere a una mezcla que comprende dos o más de etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno y ciclopentadieno.

El término “LPG” tal como se usa en el presente documento se refiere al acrónimo ampliamente establecido para el término “gas de petróleo licuado”. LPG consiste generalmente en una mezcla de hidrocarburos C2-C4, es decir una mezcla de hidrocarburos C2, C3 y C4.

El término “BTX” tal como se usa en el presente documento se refiere a una mezcla de benceno, tolueno y xilenos.

Tal como se usa en el presente documento, el término “hidrocarburos C#”, donde “#” es un número entero positivo, pretende describir todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Además, el término “hidrocarburos C#+” pretende describir todas las moléculas de hidrocarburo que tienen # o más átomos de carbono. Por consiguiente, el término “hidrocarburos C5+” pretende describir una mezcla de hidrocarburos que tiene 5 o más átomos de carbono. Por consiguiente, el término “alcanos C5+” se refiere a alcanos que tienen 5 o más átomos de carbono.

Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de destilación de crudo” se refiere a la columna de fraccionamiento que se usa para separar el crudo en fracciones mediante destilación fraccionada; véase Alfke *et al.* (2007) loc.cit. Preferiblemente, el crudo se procesa en una unidad de destilación atmosférica para separar gasóleo y fracciones más ligeras de componentes de punto de ebullición superior (residuo atmosférico o “residuo”). No se requiere pasar el residuo a una unidad de destilación de vacío para un fraccionamiento adicional del residuo, y es posible procesar el residuo como una única fracción. En el caso de alimentaciones de crudo relativamente pesado, sin embargo, puede ser ventajoso fraccionar adicionalmente el residuo usando una unidad de destilación de vacío para separar adicionalmente el residuo en una fracción de gasóleo de vacío y una fracción de residuo de vacío. En el caso de usar destilación a vacío, la fracción de gasóleo de vacío y la fracción de residuo de vacío puede procesarse por separado en las posteriores unidades de refinería. Por ejemplo, la fracción de residuo de vacío puede someterse específicamente a desasfaltado con disolvente antes de un procesamiento adicional.

Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de hidrocraqueador” o “hidrocraqueador” se refiere a una unidad de refinería en la que se realiza un proceso de hidrocraqueo, es decir un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de una presión de hidrógeno parcial elevada; véase por ejemplo Alfke *et al.* (2007) loc.cit. Los productos de este proceso son hidrocarburos saturados y, dependiendo de las condiciones de reacción tales como temperatura, presión y velocidad espacial y actividad de catalizador, incluyendo los hidrocarburos aromáticos

BTX. Las condiciones de proceso usadas para hidrocrqueo incluyen generalmente una temperatura de proceso de 200-600°C, presiones elevadas de 0,2-20 MPa, velocidades espaciales entre 0,1-10 h⁻¹

Las reacciones de hidrocrqueo avanzan a través de un mecanismo bifuncional que requiere una función ácido, que proporciona el craqueo y la isomerización y que proporciona rotura y/o transposición de los enlaces carbono-carbono comprendidos en los compuestos hidrocarbonados comprendidos en la alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos catalizadores usados para el proceso de hidrocrqueo se forman combinando diversos metales de transición, o sulfuros de metal con el soporte sólido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice, magnesia y zeolitas.

Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de hidrocrqueo de gasolina” o “GHC” se refiere a una unidad de refinería para realizar un proceso de hidrocrqueo adecuado para convertir una alimentación de hidrocarburo compleja que es relativamente rica en compuestos hidrocarbonados aromáticos - tal como destilado ligero derivado de unidad de refinería que incluye, pero no se limita a, gasolina de reformado, gasolina FCC y gasolina de pirolisis - en LPG y BTX, en el que dicho proceso está optimizado para mantener un anillo aromático intacto de los compuestos aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación de GHC, pero para eliminar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. Por consiguiente, el producto principal producido mediante hidrocrqueo de gasolina es BTX y el proceso puede optimizarse para proporcionar BTX de calidad para productos químicos. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocrqueo de gasolina comprende destilado ligero derivado de unidad de refinería. Más preferiblemente, la alimentación de hidrocarburo que se somete a hidrocrqueo de gasolina preferiblemente no comprende más del 1% en peso de hidrocarburos que tienen más de un anillo aromático. Preferiblemente, las condiciones de hidrocrqueo de gasolina incluyen una temperatura de 300-580°C, más preferiblemente de 450-580°C e incluso más preferiblemente de 470-550°C. Deben evitarse temperaturas menores, dado que la hidrogenación del anillo aromático se vuelve favorable. Sin embargo, en el caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduce la actividad de hidrogenación del catalizador, tal como estaño, plomo o bismuto, pueden seleccionarse temperaturas menores para hidrocrqueo de gasolina; véanse por ejemplo los documentos WO 02/44306 A1 y WO 2007/055488. En el caso de que la temperatura de reacción sea demasiado alta, el rendimiento de los LPG (especialmente propano y butanos) disminuye y el rendimiento de metano aumenta. Como la actividad de catalizador puede disminuir a lo largo de la vida útil del catalizador, es ventajoso aumentar la temperatura de reactor gradualmente a lo largo de la vida útil del catalizador para mantener la tasa de conversión de hidrocrqueo. Esto significa que la temperatura óptima al inicio de un ciclo operativo está preferiblemente en el extremo inferior del intervalo de temperatura de hidrocrqueo. La temperatura de reactor óptima aumentará a medida que se desactiva el catalizador, de modo que al final de un ciclo (poco antes de que se reemplace o se regenere el catalizador) la temperatura se selecciona preferiblemente en el extremo superior del intervalo de temperatura de hidrocrqueo.

Preferiblemente, el hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se realiza a una presión de 0,3-5 MPa manométricos, más preferiblemente a una presión de 0,6-3 MPa manométricos, de manera particularmente preferible a una presión de 1-2 MPa manométricos y lo más preferiblemente a una presión de 1,2-1,6 MPa manométricos. Aumentando la presión de reactor, puede aumentarse la conversión de compuestos no aromáticos C₅+, pero esto también aumenta el rendimiento de metano y la hidrogenación de anillos aromáticos a especies de ciclohexano que pueden craquearse para dar especies de LPG. Esto da como resultado una reducción en el rendimiento aromático a medida que se aumenta la presión y, como parte del ciclohexano y su isómero metilciclopentano no están completamente hidrocrqueados, hay un óptimo en la pureza del benceno resultante a una presión de 1,2-1,6 MPa.

Preferiblemente, el hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se realiza a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-10 h⁻¹, más preferiblemente a una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-6 h⁻¹ y lo más preferiblemente a una velocidad espacial horaria en peso de 0,4-2 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial es demasiado alta, no todos los componentes de parafina que experimentan ebullición con BTX se hidrocrquean, de modo que no será posible conseguir la especificación de BTX mediante destilación simple del producto de reactor. A una velocidad espacial demasiado lenta, el rendimiento de metano aumenta a costa de propano y butano. Seleccionando la velocidad espacial horaria en peso óptima, se encontró sorprendentemente que se consigue una reacción suficientemente completa de los compuestos de ebullición conjunta de benceno para producir BTX en especificación sin la necesidad de una recirculación de líquido.

Por consiguiente, las condiciones de hidrocrqueo de gasolina preferidas incluyen por tanto una temperatura de 450-580°C, una presión de 0,3-5 MPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h⁻¹. Las condiciones de hidrocrqueo de gasolina preferidas incluyen una temperatura de 470-550°C, una presión de 0,6-3 MPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-6 h⁻¹. Las condiciones de hidrocrqueo de gasolina particularmente preferidas incluyen una temperatura de 470-550°C, una presión de 1-2 MPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,4-2 h⁻¹.

La “unidad de apertura de anillo aromático” se refiere a una unidad de refinería, en la que se realiza el proceso de apertura de anillo aromático. La apertura de anillo aromático es un proceso de hidrocrqueo específico que es particularmente adecuado para convertir una alimentación que es relativamente rica en hidrocarburo aromático que

tiene un punto de ebullición en el intervalo de punto de ebullición de queroseno y gasóleo para producir LPG y, dependiendo de las condiciones de proceso, un destilado ligero (gasolina derivada de ARO). Un proceso de apertura de anillo aromático de este tipo (proceso ARO) se describe por ejemplo en los documentos US 3.256.176 y US 4.789.457. Tales procesos pueden comprender o bien un único reactor catalítico de lecho fijo o bien dos de tales reactores en serie junto con una o más unidades de fraccionamiento para separar productos deseados de material sin convertir y también pueden incorporar la capacidad de recircular material sin convertir a uno o ambos de los reactores. Los reactores pueden hacerse funcionar a una temperatura de 200-600°C, preferiblemente 300-400°C, una presión de 3-35 MPa, preferiblemente de 5 a 20MPa junto con el 5-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima hidrocarbonada), pudiendo fluir dicho hidrógeno en corriente paralela con la materia prima hidrocarbonada o a contracorriente a la dirección de flujo de la materia prima hidrocarbonada, en presencia de un catalizador funcional dual activo tanto para hidrogenación-deshidrogenación como para escisión de anillo, pudiendo realizarse dicha saturación de anillo aromático y escisión de anillo. Los catalizadores usados en tales procesos comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, En, Mo, W y V en forma de sulfuro metálico o de metal soportada en un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, debe indicarse que el término "soportada en" tal como se usa en el presente documento incluye cualquier manera convencional de proporcionar un catalizador que combina uno o más elementos con un soporte catalítico. Un proceso de apertura de anillo aromático adicional (proceso ARO) se describe en el documento US 7.513.988. Por consiguiente, el proceso ARO puede comprender saturación de anillo aromático a una temperatura de 100-500°C, preferiblemente 200-500°C y más preferiblemente 300-500°C, una presión de 2-10 MPa junto con el 5-30% en peso, preferiblemente el 10-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima hidrocarbonada) en presencia de un catalizador de hidrogenación aromático y escisión de anillo a una temperatura de 200-600°C, preferiblemente 300-400°C, una presión de 1-12 MPa junto con el 5-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima hidrocarbonada) en presencia de un catalizador de escisión de anillo, pudiendo dicha saturación de anillo aromático y dicha escisión de anillo en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación aromático puede ser un catalizador de hidrogenación/hidrotratamiento convencional tal como un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. El catalizador de escisión de anillo comprende un componente de sulfuro de metal de transición o de metal y un soporte. Preferiblemente, el catalizador comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, En, Mo, W y V en forma de sulfuro metálico o de metal soportada sobre un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. Adaptando o bien individualmente o bien en combinación la composición de catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, el proceso puede dirigirse hacia la saturación completa y la posterior escisión de todos los anillos o hacia mantener un anillo aromático insaturado y la posterior escisión de todos excepto un anillo. En el último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que es relativamente rico en compuestos hidrocarbonados que tienen un anillo aromático.

Tal como se usa en el presente documento, el término "unidad de revalorización de residuo" se refiere a una unidad de refinería adecuada para el proceso de revalorización de residuo, que es un proceso para romper los hidrocarburos comprendidos en el residuo y/o el destilado pesado derivado de unidad de refinería en hidrocarburos de menor punto de ebullición; véase Alfke *et al.* (2007) loc.cit. Las tecnologías disponibles comercialmente incluyen un coquizador retardado, un coquizador de fluido, un FCC de residuo, un coquizador flexible, un reductor de viscosidad o un hidrorreductor de la viscosidad catalítico. Preferiblemente, la unidad de revalorización de residuo puede ser una unidad de coquización o un hidrocraqueador de residuo. A "unidad de coquización" es una unidad de procesamiento de refinería de petróleo que convierte el residuo en LPG, destilado ligero, destilado central, destilado pesado y coque de petróleo. El proceso quiebra térmicamente las moléculas de hidrocarburo de cadena larga en la alimentación de petróleo residual en moléculas de cadena más corta.

Un "hidrocraqueador de residuo" es una unidad de procesamiento de refinería de petróleo que es adecuada para el proceso de hidrocrqueo de residuo, que es un proceso para convertir residuo en LPG, destilado ligero, destilado central y destilado pesado. Los procesos de hidrocrqueo de residuo se conocen ampliamente en la técnica; véase por ejemplo Alfke *et al.* (2007) loc.cit. Por consiguiente, se emplean 3 tipos de reactores básicos en el hidrocrqueo comercial, que son un tipo de reactor de lecho fijo (lecho percolador), un tipo de reactor de lecho llevado a ebullición y un tipo de reactor de suspensión espesa (flujo arrastrado). Los procesos de hidrocrqueo de residuo de lecho fijo están ampliamente establecidos y pueden procesar corrientes contaminadas, tales como residuos atmosféricos y residuos de vacío para producir destilado ligero y central que pueden procesarse adicionalmente para producir olefinas y compuestos aromáticos. Los catalizadores usados en procesos de hidrocrqueo de residuo de lecho fijo comprenden comúnmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. En el caso de alimentaciones de altamente contaminadas, el catalizador en procesos de hidrocrqueo de residuo de lecho fijo también pueden reponerse hasta cierta medida (lecho móvil). Las condiciones de proceso comprenden comúnmente una temperatura de 350-450°C y una presión de 2-20 MPa manométricos. Los procesos de hidrocrqueo de residuo de lecho llevado a ebullición también están ampliamente establecidos y se caracterizan entre otros porque el catalizador se reemplaza continuamente, permitiendo el procesamiento de alimentaciones altamente contaminadas. Los catalizadores usados en procesos de hidrocrqueo de residuo de lecho llevado a ebullición comprenden comúnmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. El tamaño de partícula pequeño de los catalizadores empleados aumenta de manera efectiva su actividad (véanse formulaciones similares en formas

adecuadas para aplicaciones de lecho fijo). Estos dos factores permiten que procesos de hidrocrqueo con ebullición alcancen rendimientos significativamente superiores de productos ligeros y niveles superiores de adición de hidrógeno en comparación con unidades de hidrocrqueo de lecho fijo. Las condiciones de proceso comprenden comúnmente una temperatura de 350-450°C y una presión de 5-25 MPa manométricos. Los procesos de hidrocrqueo de residuo de suspensión espesa representan una combinación de craqueo térmico e hidrogenación catalítica para alcanzar altos rendimientos de productos destilables a partir de alimentaciones de residuo altamente contaminadas. En la primera fase líquida, se producen simultáneamente reacción de craqueo térmico y de hidrocrqueo en el lecho fluidizado en condiciones de proceso que incluyen una temperatura de 400-500°C y una presión de 15-25 MPa manométricos. El residuo, el hidrógeno y el catalizador se introducen en la parte inferior del reactor y se forma un lecho fluidizado, cuya altura depende del caudal y de la conversión deseada. En estos procesos, el catalizador se reemplaza continuamente para alcanzar niveles de conversión consistentes a lo largo de un ciclo operativo. El catalizador puede ser un sulfuro de metal no soportado que se genera *in situ* dentro del reactor. En la práctica, los costes adicionales asociados con los reactores de fase de suspensión espesa y de lecho llevado a ebullición solo están justificados cuando se requiere una alta conversión de corrientes pesadas altamente contaminadas, tales como gasóleos de vacío. En estas circunstancias, la conversión limitada de moléculas muy grandes y las dificultades asociadas con la desactivación de catalizador hacen que los procesos de lecho fijo sean relativos. Por consiguiente, se prefieren los tipos de reactor de suspensión espesa y de lecho que se lleva a ebullición debido a su rendimiento mejorado de destilado ligero y central en comparación con el hidrocrqueo de lecho fijo. Tal como se usa en el presente documento, el término "revalorización del efluente líquido de residuo" se refiere al producto producido revalorizando el residuo excluyendo los productos gaseosos, tales como metano y LPG y el destilado pesado producido revalorizando el residuo. El destilado pesado producido mediante la revalorización de residuo se recircula preferiblemente a la unidad de revalorización de residuo hasta la extinción. Sin embargo, puede ser necesario purgar una corriente de brea relativamente pequeña. Desde el punto de vista de la eficiencia de carbono, se prefiere un hidrocrqueador de residuo con respecto a una unidad de coquización, ya que la última produce cantidades considerables de coque de petróleo que no pueden revalorizarse para dar productos petroquímicos de alto valor. Desde el punto de vista del equilibrio de hidrógeno del proceso integrado, puede preferirse seleccionar una unidad de coquización con respecto a un hidrocrqueador de residuo, ya que el último consume cantidades considerables de hidrógeno. También en vista del gasto de capital y/o los costes operativos puede ser ventajoso seleccionar una unidad de coquización con respecto a un hidrocrqueador de residuo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "unidad de desaromatización" se refiere a una unidad de refinería para la separación de hidrocarburos aromáticos, tales como BTX, de una alimentación de hidrocarburos mixta. Tales procesos de desaromatización se describen en Folkins (2000) Bencene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Por consiguiente, existen procesos para separar una corriente de hidrocarburo mixta a una primera corriente que está enriquecida para compuestos aromáticos y una segunda corriente que están enriquecida para parafinas y naftenos. Un método preferido para separar hidrocarburos aromáticos de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos es extracción por disolvente; véase por ejemplo el documento WO 2012135111 A2. Los disolventes preferidos en la extracción de disolvente aromático son sulfolano, tetraetilenglicol y N-metilpirrolidona, que son disolventes usados comúnmente en procesos de extracción de compuestos aromáticos comerciales. Estas especies se usan a menudo en combinación con otros disolventes u otros productos químicos (denominados en ocasiones codisolvente) tal como agua y/o alcoholes. Se prefieren particularmente disolventes que no contienen nitrógeno tales como sulfolano. Los procesos de desaromatización aplicados comercialmente son menos preferidos para la desaromatización de mezclas de hidrocarburos que tienen un intervalo de punto de ebullición que supera los 250°C, preferiblemente 200°C, ya que es necesario que el punto de ebullición del disolvente usado en tal extracción por disolvente sean menor que el punto de ebullición de los compuestos aromáticos que deben extraerse. La extracción por disolvente de compuestos aromáticos pesados se describe en la técnica; véase por ejemplo el documento US 5.880.325. Alternativamente, otros métodos conocidos distintos de la extracción por disolvente, tal como separación por tamiz molecular o separación a base del punto de ebullición, pueden aplicarse para la separación de compuestos aromáticos pesados en un proceso de desaromatización.

Un proceso para separar una corriente hidrocarbonada mixta en una corriente que comprende predominantemente parafinas y una segunda corriente que comprende predominantemente compuestos aromáticos y naftenos comprende procesar dicha corriente hidrocarbonada mixta en una unidad de extracción de disolvente que comprende tres columnas de procesamiento de hidrocarburos principales: columna de extracción por disolvente, columna de separación y columna de extracto. Los disolventes convencionales selectivos para la extracción de compuestos aromáticos también son selectivos para disolver nafténico ligero y en menor medida especies parafínicas ligeras, comprendiendo por tanto la corriente que sale de la base de la columna de extracción por disolvente comprende disolvente junto con especies aromáticas, nafténicas y parafínicas ligeras, disueltas. La corriente que sale en la parte superior de la columna de extracción por disolvente (denominada a menudo la corriente de refinado) comprende las especies parafínicas relativamente insolubles, con respecto al disolvente elegido. La corriente que sale de la base de la columna de extracción por disolvente se somete entonces, en una columna de destilación, a separación evaporativa en la que las especies se separan basándose en su volatilidad relativa en presencia del disolvente. En presencia de un disolvente, las especies parafínicas ligeras tienen volatilidades relativas superiores que las especies nafténicas y especialmente las especies aromáticas con el mismo número de átomos de carbono, por tanto, la mayoría de especies parafínicas ligeras pueden concentrarse en la corriente superior de la columna de separación evaporativa. Esta corriente puede combinarse con la corriente de

refinado de la columna de extracción por disolvente o recogida como corriente hidrocarbonada ligera independiente. Debido a su volatilidad relativamente baja, la mayoría de las especies nafténicas y especialmente aromáticas se conservan en la corriente de disolvente y disuelta combinada que sale de la base de esta columna. En la columna de procesamiento de hidrocarburos final de la unidad de extracción, el disolvente se separa de las especies hidrocarbonadas disueltas mediante destilación. En esta etapa, el disolvente, que tiene un punto de ebullición relativamente alto, se recupera como corriente de base de la columna, al tiempo que los hidrocarburos disueltos, que comprenden principalmente compuestos aromáticos y especies nafténicas, se recuperan de la corriente de vapor que sale de la parte superior de la columna. Esta última corriente se denomina a menudo el extracto.

Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de isomerización inversa” se refiere a una unidad de refinería que se hace funcionar para convertir isoparafinas comprendidas en una nafta y/o un destilado ligero derivado de unidad refinería con respecto a las parafinas normales. Un proceso de isomerización inversa está relacionado estrechamente con el proceso de isomerización más convencional para aumentar el índice de octano de gasolinas combustibles y se describe entre otros en el documento EP 2 243 814 A1. La corriente de alimentación a una unidad de isomerización inversa es de manera preferible relativamente rica en parafinas, preferiblemente isoparafinas, por ejemplo eliminando los compuestos aromáticos y naftenos mediante desaromatización y/o mediante conversión de los compuestos aromáticos y naftenos en parafinas usando un proceso de apertura de anillo. El efecto de tratar nafta altamente parafínica en una unidad de isomerización inversa es que mediante la conversión de isoparafinas con respecto a parafinas normales, se aumenta el rendimiento de etileno en un proceso de craqueo a vapor, al tiempo que reducen los rendimientos de metano, hidrocarburos C4 y gasolina de pirólisis. Las condiciones de proceso para isomerización inversa incluyen preferiblemente una temperatura de 50-350°C, preferiblemente de 150-250°C, una presión de 0,1-10 MPa manométricos, preferiblemente de 0,5-4 MPa manométricos y una velocidad espacial horaria líquida de 0,2-15 volúmenes de alimentación hidrocarbonada isomerizable de manera inversa por hora por volumen de catalizador, preferiblemente de 0,5-5 hr⁻¹. Cualquier catalizador conocido en la técnica que sea adecuado para la isomerización de corrientes de hidrocarburo ricas en parafina puede usarse como catalizador de isomerización inversa. Preferiblemente, el catalizador de isomerización inversa comprende un elemento de grupo 10 soportado sobre una zeolita y/o un soporte refractario, tal como alúmina.

El proceso de la presente invención puede requerir la eliminación de azufre de ciertas fracciones de crudo para impedir la desactivación del catalizador en procesos de refinería aguas abajo, tal como reformado catalítico o craqueo catalítico fluido. Un proceso de hidrodesulfuración de este tipo se realiza en una “unidad HDS” o “hidrotratador”; véase Alfke (2007) loc. cit. Generalmente, la reacción de hidrodesulfuración tiene lugar en un reactor de lecho fijo a temperaturas elevadas de 200-425°C, preferiblemente de 300-400°C y presiones elevadas de 1-20 MPa manométricos, preferiblemente 1-13 MPa manométricos en presencia de un catalizador que comprende elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, Mo, Co, W y Pt, con o sin promotores, soportado sobre alúmina, en el que el catalizador está en forma de sulfuro.

En una realización adicional, el proceso comprende además una etapa de hidrodesalquilación, en la que el BTX (o solo la fracción de tolueno y xilenos de dicho BTX producido) se pone en contacto con hidrógeno en condiciones adecuadas para producir una corriente de producto de hidrodesalquilación que comprende benceno y gas combustible. La etapa de proceso para producir benceno a partir de BTX puede incluir una etapa, en la que el benceno comprendido en la corriente de producto de hidrodesalquilación se separa del tolueno y los xilenos antes de la hidrodesalquilación. La ventaja de esta etapa de separación es que se aumenta la capacidad del reactor de hidrodesalquilación. El benceno puede separarse de la corriente de BTX mediante destilación convencional.

Procesos para la hidrodesalquilación de mezclas de hidrocarburos que comprenden hidrocarburos aromáticos C6-C9 se conocen ampliamente en la técnica e incluyen hidrodesalquilación térmica y hidrodesalquilación catalítica; véase por ejemplo el documento WO 2010/102712 A2. Se prefiere la hidrodesalquilación catalítica ya que este proceso de hidrodesalquilación tiene generalmente una mayor selectividad hacia el benceno que la hidrodesalquilación térmica. Se emplea preferiblemente hidrodesalquilación catalítica, seleccionándose el catalizador de hidrodesalquilación del grupo que consiste en catalizador de óxido de cromo soportado, catalizador de óxido de molibdeno soportado, platino sobre sílice o alúmina y óxido de platino sobre sílice o alúmina.

Las condiciones de proceso útiles para la hidrodesalquilación, también descritas en el presente documento como “condiciones de hidrodesalquilación”, pueden determinarse fácilmente por el experto en la técnica. Las condiciones de proceso usadas para la hidrodesalquilación térmica se describen, por ejemplo, en el documento DE 1668719 A1 e incluyen una temperatura de 600-800°C, una presión de 3-10 MPa manométricos y un tiempo de reacción de 15-45 segundos. Las condiciones de proceso usadas para la hidrodesalquilación catalítica preferida se describen en el documento WO 2010/102712 A2 e incluyen preferiblemente una temperatura de 500-650°C, una presión de 3,5-8 MPa manométricos, preferiblemente de 3,5-7 MPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,5-2 h⁻¹. La corriente de producto de hidrodesalquilación se separa normalmente en una corriente de líquido (que contiene benceno y otras especies de compuestos aromáticos) y una corriente de gas (que contiene hidrógeno, H₂S, metano y otros hidrocarburos de bajo punto de ebullición) mediante una combinación de enfriamiento y destilación. La corriente líquida puede separarse adicionalmente, mediante destilación, en una corriente de benceno, una corriente de compuestos aromáticos C7 a C9 y opcionalmente una corriente de destilado central que es

relativamente rica en compuestos aromáticos. La corriente aromática C7 a C9 puede alimentarse de vuelta a la sección de reactor como recirculación para aumentar la conversión global y el rendimiento de benceno. La corriente aromática que contiene especies poliaromáticas tales como bifenilo, preferiblemente no se recircula al reactor sino que puede exportarse como corriente de producto independiente y recircularse al proceso integrado como destilado central (“destilado central producido mediante hidrodesalquilación”). La corriente de gas contiene cantidades significativas de hidrógeno, puede recircularse de vuelta a la unidad de hidrodesalquilación por medio de un compresor de gas de recirculación o a cualquier otra refinería que use hidrógeno como alimentación. Puede usarse una purga de gas de recirculación para controlar las concentraciones de metano y H₂S en la alimentación de reactor.

Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de separación de gas” se refiere a la unidad de refinería que separa diferentes compuestos comprendidos en los gases producidos por la unidad de destilación de crudo y/o gases derivados de unidad de refinería. Los compuestos que pueden separarse para separar corrientes en la unidad de separación de gas comprenden etano, propano, butanos, hidrógeno y gas combustible que comprende principalmente metano. Puede emplearse cualquier método convencional adecuado para la separación de dichos gases. Por consiguiente, los gases pueden someterse a múltiples fase de compresión, pudiendo eliminarse gases ácidos tales como CO₂ y H₂S entre las fases de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos pueden condensarse parcialmente por fases de un sistema de refrigeración en cascada hasta aproximadamente cuando solo que el hidrógeno en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos hidrocarbonados pueden separarse posteriormente mediante destilación.

Un proceso para la conversión de alcanos en olefinas implica “craqueo a vapor” o “pirólisis”. Tal como se usa en el presente documento, el término “craqueo a vapor” se refiere a un proceso petroquímico en el que los hidrocarburos saturados se rompen en hidrocarburos más pequeños, a menudo insaturados, tales como etileno y propileno. En alimentaciones hidrocarbonadas gaseosas de craqueo a vapor como etano, propano y butanos, o mezclas de los mismos, (craqueo por gas) o alimentaciones hidrocarbonadas líquidas como nafta o gasóleo (craqueo por líquido) se diluye con vapor y se calienta brevemente en un horno sin la presencia de oxígeno. Normalmente, la temperatura de reacción es 750-900°C, pero solo se permite que la reacción tenga lugar muy brevemente, habitualmente con tiempos de residencia de 50-1000 milisegundos. Preferiblemente, debe seleccionarse una presión de proceso relativamente baja de atmosférica hasta 175 kPa manométricos. Preferiblemente, los compuestos hidrocarbonados etano, propano y butanos se craquean por separado en hornos especializados correspondientemente para garantizar el craqueo en condiciones óptimas. Tras alcanzar la temperatura de craqueo, el gas se extingue rápidamente para detener la reacción en un intercambiador de calor con línea de transferencia o dentro de un colector de extinción usando aceite para templar. El craqueo a vapor da como resultado la lenta deposición de coque, una forma de carbono, sobre las paredes del reactor. La descoquización requiere que el horno se aisle del proceso y entonces se hace pasar un flujo de vapor o una mezcla de vapor/aire a través de las bobinas de horno. Esto convierte la capa de carbono sólida dura en monóxido de carbono y dióxido de carbono. Una vez que se ha completado esta reacción, el horno se vuelve a poner en servicio. Los productos producidos mediante craqueo a vapor dependen de la composición de la alimentación, la relación de hidrocarburo con respecto a vapor y de la temperatura de craqueo y el tiempo de residencia en el horno. Las alimentaciones de hidrocarburos ligeros tales como etano, propano, butano o nafta ligera proporcionan corrientes de producto ricas en las olefinas de calidad para polímero más ligeras, incluyendo etileno, propileno y butadieno. El hidrocarburo más pesado (rango completo y fracciones de gasóleo y de nafta pesada) también proporciona productos ricos en hidrocarburos aromáticos.

Para separar los diferentes compuestos hidrocarbonados producidos mediante craqueo a vapor, el gas de craqueo se somete a una unidad de fraccionamiento. Tales unidades de fraccionamiento se conocen ampliamente en la técnica y pueden comprender un denominado fraccionador de gasolina, en el que el destilado pesado (“aceite negro de carbono”) y el destilado central (“destilado craqueado”) se separan del destilado ligero y los gases. En la torre de extinción opcional posterior, la mayor parte del destilado ligero producido mediante craqueo a vapor (“gasolina de pirólisis”) puede separarse de los gases condensando el destilado ligero. Posteriormente, los gases pueden someterse a múltiples fases de compresión, en las que el resto del destilado ligero puede separarse de los gases entre las fases de compresión. También gases ácidos (CO₂ y H₂S) pueden eliminarse entre fases de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos mediante pirólisis pueden condensarse parcialmente por fases de un sistema de refrigeración en cascada hasta aproximadamente donde solo el hidrógeno permanece en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos hidrocarbonados pueden separarse posteriormente mediante destilación simple, siendo el etileno, propileno y las olefinas C₄ los productos químicos de alto valor más importantes producidos mediante craqueo a vapor. El metano producido mediante craqueo a vapor se usa generalmente como gas combustible, el hidrógeno puede separarse y recircularse a procesos que consumen hidrógeno, tal como procesos de hidrocraqueo. El acetileno producido mediante craqueo a vapor se hidrogena selectivamente de manera preferible para dar etileno. Los alcanos comprendidos en el gas craqueado pueden recircularse al proceso para síntesis de olefinas.

El término “unidad de deshidrogenación de propano” tal como se usa en el presente documento se refiere a una unidad de proceso petroquímico, en la que una corriente de alimentación de propano se convierte en un producto que comprende propileno e hidrógeno. Por consiguiente, el término “unidad de deshidrogenación de butano” se refiere a una unidad de proceso para convertir una corriente de alimentación de butano en olefinas C₄. En conjunto,

procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores, tales como propano y butanos, se describen como un proceso de deshidrogenación de alcanos inferiores. Los procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores se conocen ampliamente en la técnica e incluyen procesos de deshidrogenación oxidativa y procesos de deshidrogenación no oxidativa. En un proceso de deshidrogenación oxidativa, el calor de proceso se proporciona mediante la oxidación parcial del/de los alcano(s) inferior(es) en la alimentación. En un proceso de deshidrogenación no oxidativa, que se prefiere en el contexto de la presente invención, el calor de proceso para la reacción de deshidrogenación endotérmica se proporciona mediante fuentes de calor externas, tales como gases de combustión calientes obtenidos quemando gas combustible o vapor. En un proceso de deshidrogenación no oxidativa, las condiciones de proceso comprenden generalmente una temperatura de 540-700°C y una presión absoluta de 25-500 kPa. Por ejemplo, el proceso UOP Oleflex permite la deshidrogenación de propano para formar propileno y de (iso)butano para formar (iso)butileno (o mezclas de los mismos) en presencia de catalizador que contiene platino soportado sobre alúmina en un reactor de lecho móvil; véase por ejemplo el documento US 4.827.072. El proceso Uhde STAR permite la deshidrogenación de propano para formar propileno o de butano para formar butileno en presencia de un catalizador de platino promovido, soportado sobre una espinela de cinc-alúmina; véase por ejemplo el documento US 4.926.005. El proceso STAR se ha mejorado recientemente aplicando el principio de la oxideshidrogenación. En una zona adiabática secundaria en el reactor, parte del hidrógeno del producto intermedio se convierte selectivamente con oxígeno añadido para formar agua. Esto desplaza el equilibrio termodinámico a una mayor conversión y alcanza un rendimiento superior. También el calor externo requerido para la reacción de deshidrogenación endotérmica se suministra parcialmente mediante la conversión de hidrógeno exotérmica. El proceso Lummus Catofin emplea un número de reactores de lecho fijo que funcionan en un régimen cíclico. El catalizador es alúmina activada impregnada con el 18-20% en peso de cromo; véanse por ejemplo los documentos EP 0 192 059 A1 y GB 2 162 082 A. El proceso Catofin tiene la ventaja de que es robusto y puede manejar impurezas que contaminarían un catalizador de platino. Los productos producidos mediante un proceso de deshidrogenación de butano dependen de la naturaleza de la alimentación de butano y el proceso de deshidrogenación de butano usado. También, el proceso Catofin permite la deshidrogenación de butano para formar butileno; véase por ejemplo el documento US 7.622.623.

La presente invención se comentará en el siguiente ejemplo, ejemplo que no debe interpretarse como que limita el alcance de protección.

Ejemplo

El esquema de proceso puede encontrarse en la única figura. La materia prima hidrocarbonada 38 se separa en una unidad de destilación 2 en corrientes superiores 15, 13, una corriente inferior 25 y una corriente lateral 8. La corriente inferior 25, por medio de la corriente 19, se envía a un área de reacción de hidrocrqueo 9 y sus productos de reacción 18 se separan en el separador 22 en una corriente 29 rica en compuestos monoaromáticos y en una corriente 30 rica en compuestos poliaromáticos. Una corriente de gas (no mostrada) que procede o bien del área de reacción de hidrocrqueo 9 o del separador 22 puede enviarse directamente a la unidad de craqueador a vapor 12, posiblemente por medio de la corriente 13. La corriente de partes no hidrocrqueadas o hidrocrqueadas de manera incompleta 7 puede recircularse como corriente 40 a la entrada del área de reacción de hidrocrqueo 9. La corriente 29 rica en compuestos monoaromáticos se alimenta a una unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) 10 y la corriente 30 rica en compuestos poliaromáticos se alimenta, por medio de una corriente 43, a un área de reacción de apertura de anillo 11. En otra realización, la corriente 29 se envía a una sección de separación 3. La corriente lateral 8 de la unidad de destilación 2 puede enviarse también, por medio de la corriente 51, al área de reacción de apertura de anillo 11. Otra opción es enviar la corriente lateral 8 de la unidad de destilación 2 a una unidad de extracción de compuestos aromáticos 4.

Los productos de reacción de la unidad GHC 10 se separan en una corriente de gas superior 24 que comprende parafinas C2-C4, hidrógeno y metano, y una corriente inferior 17 que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos, corriente inferior 17 que puede revalorizarse adicionalmente, si es necesario, en una corriente con alto contenido en BTX. La corriente de gas superior 24 puede revalorizarse adicionalmente en corrientes independientes que comprenden parafinas C2-C4, hidrógeno y metano respectivamente.

La corriente superior 24 de la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) 10 se envía a una unidad de craqueador a vapor 12. Esta corriente 24 puede separarse adicionalmente en hidrógeno, metano y C2/LPG, separándose adicionalmente la última fracción en corrientes de C2, C3 y C4 independientes, o en C2 por un lado y una corriente de C3-C4 combinada por el otro lado.

La corriente 30 rica en compuestos poliaromáticos se trata preferiblemente de manera adicional en una unidad de extracción de compuestos aromáticos 4, unidad de extracción de compuestos aromáticos 4 de la que su corriente inferior 28 se alimenta a dicha área de reacción para apertura de anillo 11 y su corriente superior 36 se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor 12. La corriente superior 36 también puede ser la primera en enviarse a isomerización/unidad de isomerización inversa 6. La fracción pesada 37 de productos de reacción formados en el área de reacción para apertura de anillo 11 se envía a la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) 10, mientras que la fracción ligera 41 de productos de reacción formados en el área de reacción para apertura de anillo 11 se

envía a dicha unidad de craqueador a vapor 12. Un ejemplo de la unidad de extracción de compuestos aromáticos 4 es del tipo de una unidad de destilación, una unidad de extracción de disolvente o tamiz molecular. En el caso de una unidad de extracción de disolvente, su corriente superior se lava para la eliminación de disolvente, devolviéndose el disolvente así recuperado a dicha unidad de extracción de disolvente y alimentándose la corriente superior así lavada a dicha unidad de craqueador a vapor 12.

En una realización preferida, la corriente inferior 25 de dicha unidad de destilación 2 se fracciona adicionalmente en una unidad de destilación de vacío 5, unidad de destilación de vacío 5 en la que dicha alimentación se separa en una corriente superior 27 y una corriente inferior 35, alimentándose la corriente inferior 35 a dicha área de hidrocrqueo 9. En otra realización, la corriente inferior 25 puede salvar la unidad de destilación de vacío 5 y enviarse directamente al área de hidrocrqueo 9.

La corriente superior 27 se envía a una unidad de extracción de compuestos aromáticos 4 o al área de reacción para apertura de anillo 11 por medio de una corriente 44. Tal como se muestra en la figura, la corriente superior 27 de unidad de destilación de vacío 5 puede salvar la unidad de extracción de compuestos aromáticos 4 de modo que la corriente 27 se conecta directamente con el área de reacción para apertura de anillo 11 por medio del número de referencia 44. Por tanto, la alimentación 28 al área de reacción para apertura de anillo 11 puede comprender la corriente 43 y 44, corriente 43 que se origina del separador 22 y corriente 44 que se origina de la unidad de destilación de vacío 5, respectivamente, y la corriente de salida de la unidad de extracción de compuestos aromáticos 4. Esto significa que la unidad de extracción de compuestos aromáticos 4 se refiere a una realización preferida de la presente invención.

Como resulta evidente a partir de la figura, el presente proceso proporciona una opción para salvar completamente la unidad de extracción de compuestos aromáticos 4, es decir la corriente 8 puede enviarse directamente al área de reacción para apertura de anillo 11 y tanto la corriente 27 como la corriente 30 también pueden enviarse, por medio de la corriente 28, directamente al área de reacción para apertura de anillo 11. Esto proporciona posibilidades altamente beneficiosas en cuanto a la flexibilidad y el rendimiento del producto.

Se prefiere enviar la corriente superior 15 de la unidad de destilación 2 a una sección de separación 3, sección de separación 3 en la que la corriente superior 15 se separa en una corriente 16 rica en compuestos aromáticos y una corriente 14 rica en parafinas, enviándose la corriente 14 rica en parafinas a la unidad de craqueador a vapor 12. La fracción ligera 13 de la unidad de destilación 2 puede enviarse directamente a la unidad de craqueador a vapor 12. Si es necesario, la corriente superior 15 que procede de la unidad de destilación 2 puede dividirse en tres corrientes diferentes, es decir una corriente 32 como alimentación para la unidad de separación 3, una corriente 23 como alimentación para la unidad de craqueador a vapor 12 y una corriente 50 como alimentación para la unidad de hidrocrqueo de gasolina (GHC) 10. A partir de la figura está claro que tanto la corriente 50 como la corriente 23 salvan la unidad de separación 3. Puede decirse que la corriente 13 es un "colector de gas" y que la corriente 14 es un "colector de líquido".

En la unidad de separación 3, la corriente 32 se separa en una corriente 16 rica en compuestos aromáticos y una corriente 14 rica en parafinas, enviándose la corriente 16 a la unidad de hidrocrqueo de gasolina (GHC) 10 y la corriente 14 a una isomerización/unidad de isomerización inversa 6. La salida 39 de la isomerización/unidad de isomerización inversa 6 se envía al separador 45, o directamente (no mostrado) a la unidad de craqueo a vapor 12. En una realización preferida, la corriente 14 se envía directamente a la unidad de craqueo a vapor 12, o una parte de la corriente 14 se envía a una unidad de deshidrogenación 60 por medio de la corriente 26. Se prefiere enviar solo la fracción C3-C4 a la unidad de deshidrogenación 60, ya sea como corrientes independientes o como corriente de C3 y C4 combinada.

Como queda claro a partir de la figura, el presente proceso proporciona una opción para salvar completamente la unidad de separación 3, es decir la corriente 15 puede enviarse directamente a la unidad de craqueador de corriente 12, por medio de la corriente 23 y la unidad 6, si es apropiado, y la corriente 15 puede enviarse directamente a la unidad de hidrocrqueo de gasolina (GHC) 10, por medio de la corriente 50. Esto proporciona posibilidades altamente beneficiosas en cuanto a la flexibilidad y al rendimiento de producto.

En una realización del presente proceso, especialmente cuando se usa el separador 45, se prefiere separar las parafinas C2-C4 de las corrientes gaseosas 39 y 13 antes de enviar estas corrientes a la unidad de craqueador a vapor 12. En tal caso, las parafinas C2-C4 así separadas de la corriente gaseosa se envían a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor 12. En una realización de este tipo, se prefiere separar las parafinas C2-C4 en corrientes individuales, comprendiendo cada corriente predominantemente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, y alimentar cada corriente individual a una sección de horno específica de dicha unidad de craqueador a vapor 12. En el separador 45, el hidrógeno y el metano se dividirán. Por ejemplo, el hidrógeno se enviará a la unidad de hidrocrqueo de gasolina (GHC) 10, o área de hidrocrqueo 9. El metano puede usarse como combustible, por ejemplo en la sección de horno de la unidad de craqueador a vapor 12.

Tal como se muestra esquemáticamente con el separador 45, las corrientes gaseosas 39, 13 puede subdividirse en una corriente 31 y una corriente 26, enviándose la corriente 26 a la unidad de deshidrogenación 60. Se prefiere

enviar solo la fracción C3-C4 a la unidad de deshidrogenación 60. La corriente 31 se envía a la unidad de craqueador a vapor 12. Una corriente 31 de este tipo puede separarse adicionalmente en corrientes individuales, comprendiendo cada corriente predominantemente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, alimentándose cada corriente individual a una sección de horno específica de dicha unidad de craqueador a vapor 12.

En una sección de separación de craqueador a vapor (no mostrada) los productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor 12 se separan en una corriente superior, que comprende predominantemente alcanos C2-C6, una corriente central 21 que comprende olefinas C2, olefinas C3 y olefinas C4, y una primera corriente inferior 33 y 34 que comprende aceite negro de carbono (CBO), destilados craqueados (CD) e hidrocarburos C9+, y una segunda corriente inferior 42 que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos. La corriente superior se recircula preferiblemente a la unidad de craqueo a vapor 12. La corriente 33 se recircula a dicha área de reacción para apertura de anillo 11 y la corriente 34 se recircula al área de reacción de hidro craqueo 9. Se prefiere alimentar la segunda corriente inferior 42, también denominada corriente que contiene gasolina de pirólisis, a la unidad de hidro craqueador de gasolina (GHC) 10. Los productos de reacción 17 de la unidad de hidro craqueador de gasolina (GHC) 10 pueden separarse en una fracción rica en BTX y en una fracción pesada.

En una realización preferida se recupera hidrógeno de los productos de reacción de la unidad de craqueo a vapor 12 y se alimenta a la unidad de hidro craqueador de gasolina (GHC) 10 y/o al área de reacción para apertura de anillo 11. Además, puede recuperarse hidrógeno de la unidad de deshidrogenación 60 tal como se comentó anteriormente y alimentarse a la unidad de hidro craqueador (GHC) 10 y/o el área de reacción para apertura de anillo 11. El área de reacción de hidro craqueo 9 puede identificarse como consumidor de hidrógeno, de modo que el hidrógeno recuperado de los productos de reacción de la unidad de craqueo a vapor 12 y/o la unidad de deshidrogenación 60 también puede enviarse a estas unidades.

A partir del esquema de proceso queda claro que corrientes que contienen LPG pueden enviarse a una unidad de deshidrogenación 60 o a una unidad de craqueo a vapor. Se prefiere enviar solo la fracción C3-C4 a la unidad de deshidrogenación 60. Las fracciones C2-C4 pueden separarse de las corrientes que contienen LPG y las fracciones C2-C4 así obtenidas pueden separarse adicionalmente en corrientes individuales, comprendiendo cada corriente predominantemente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, y alimentando cada corriente individual a una sección de horno específica de dicha unidad de craqueador a vapor. Esta separación en corrientes individuales también es aplicable a la unidad de deshidrogenación 60.

La presente invención se describirá ahora más completamente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

Los datos experimentales proporcionados en el presente documento se obtuvieron mediante modelado de diagrama de flujo en Aspen Plus. La cinética de craqueo a vapor se tuvo en cuenta rigurosamente (software para cálculos programados de producto de craqueador a vapor). Condiciones de horno de craqueador a vapor aplicadas:

Hornos de etano y propano: COT (temperatura de salida de bobina) = 845°C y relación de vapor-petróleo = 0,37, hornos de C4 y hornos de líquido: temperatura de salida de bobina = 820°C y relación de vapor-petróleo = 0,37.

Para el hidro craqueo de alimentación se ha usado un esquema de reacción que se basa en datos experimentales. Para la apertura de anillo aromático seguida de hidro craqueo de gasolina se ha usado un esquema de reacción, en el que todos los compuestos multiaromáticos se convirtieron en BTX y LPG y todos los compuestos nafténicos y parafínicos se convirtieron en LPG. El hidro craqueador de residuo se modeló basándose en datos de la bibliografía. Para las unidades de desaromatización, se ha usado un esquema de separación en el que las parafinas normales e isoparafinas se separaron de compuestos nafténicos y aromáticos.

La tabla 1 muestra algunas propiedades fisicoquímicas del crudo ligero arábigo y la tabla 2 resume las propiedades de su residuo atmosférico correspondiente obtenido tras destilación atmosférica.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del crudo ligero arábigo

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
Gravedad API	API	33,0
Gravedad específica	-	0,8601
Azufre	% en peso	2,01
Nitrógeno	ppm	733
Níquel	ppm	8
Vanadio	ppm	16
TAN	mg de KOH/g	0,05
Punto de licuefacción	°F	-5,8

INTERVALO DE EBULLICIÓN	PORCENTAJE EN VOLUMEN			GRAVEDAD API
	INICIAL	FINAL	RENDIMIENTO	
IBP / 158°F	0,00	7,96	7,96	94,2
156 / 365°F	7,96	27,19	19,23	58,1
365 / 509°F	27,19	41,36	14,17	43,5
509 / 653°F	41,36	55,21	13,85	33,6
653 / 860°F	55,21	72,89	17,68	24,7
860 / 1049°F	72,89	83,30	10,41	18,2
1049 + °F	83,30	100,00	16,70	7,1

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de residuo atmosférico ligero arábigo

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
n-Parafinas	% en peso	22,1
i-Parafinas	% en peso	16,7
Naftenos	% en peso	27,6
Compuestos aromáticos	% en peso	33,6
Densidad 60°F	kg/l	0,9571
IBP	°C	342,7
BP10	°C	364,9
BP30	°C	405,4
BP50	°C	481,5
BP70	°C	573,5
BP90	°C	646,6
FBP	°C	688,9

En el ejemplo 1, se destila crudo ligero arábigo (1) en una unidad de destilación atmosférica (2). Las fracciones obtenidas de esta unidad comprenden fracciones de LPG (13), nafta (15), gasóleo (8) y residuo (25). El LPG se separa en metano, etano, propano y butano y etano, el propano y el butano se alimentan a una unidad de craqueador a vapor (12) en sus respectivas condiciones de craqueo óptimas mencionadas anteriormente. La nafta se envía a una unidad de desaromatización (3), en la que una corriente rica en especies aromáticas y nafténicas (16) se separa de una corriente rica en parafinas (14). En este ejemplo, la corriente rica en compuestos aromáticos y especies nafténicas se envía a una unidad de hidrocrqueo de gasolina (10) y la corriente rica en parafinas (14) se envía a la unidad de craqueo a vapor (12). La unidad de hidrocrqueo de gasolina genera dos corrientes: una rica en BTX (10) y una rica en LPG (24) que se procesará de la misma manera que el corte de LPG generado por la unidad de destilación atmosférica. El gasóleo también se envía a una unidad de desaromatización (4), en la que se generan una corriente rica en compuestos aromáticos y nafténicos (28) y una corriente rica en parafinas (36). Esta última corriente se envía a un craqueador a vapor (12) y la corriente rica en especies aromáticas y nafténicas se envía a un proceso de apertura de anillo (11). Esta última unidad genera una corriente rica en BTX (37) que se enviará a la unidad de hidrocrqueo de gasolina (10) y una rica en LPG (41) que se tratará como otros cortes de LPG generados en otras partes del diagrama de flujo. Finalmente, el residuo (25) se envía a una unidad de destilación de vacío (5), en la que se generan dos cortes diferentes: residuo de vacío (35) y gasóleo de vacío (27). La última corriente se envía a una unidad de desaromatización (4) y se trata adicionalmente como los cortes de gasóleo definidos previamente. El residuo de vacío se envía a un área de reacción de hidrocrqueo (9), en la que el material se recircula hasta la extinción y se genera un corte de gasóleo y se envía a una unidad de desaromatización (4) y se trata de la misma manera que los gasóleos mencionados anteriormente. Los productos de la unidad de craqueo a vapor se separan y los cortes más pesados (alimentación de resina C9, destilado craqueado y aceite negro de carbono) se recirculan de vuelta. Más específicamente, la corriente de alimentación de resina C9 se recircula a la unidad de hidrocrqueo de gasolina (10), el destilado craqueado se envía al proceso de apertura de anillo aromático (11) y finalmente, la corriente de aceite negro de carbono se envía al área de reacción de hidrocrqueo (9). Los resultados en términos de rendimientos de producto en % en peso de crudo se proporcionan en la tabla 3 proporcionada a continuación en el presente documento. Los productos que se derivan del crudo se dividen en productos petroquímicos (olefinas y BTXE, que es un acrónimo de BTX + etilbenceno) y otros productos (hidrógeno y metano). Del programa de producto del crudo se determina la eficiencia de carbono como: (peso de carbono total en los productos petroquímicos) / (peso de carbono total en el crudo).

Ejemplo 2

El ejemplo 2 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: los cortes de nafta y gasóleo no se desaromatizan, sino que se envían directamente a la unidad de hidrocrqueo de alimentación (10) y el proceso de apertura de anillo aromático (11), respectivamente.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: las parafinas y el LPG generados por diferentes unidades en el diagrama de flujo se separan en metano, etano, propano, butanos y otra corriente rica en parafina. El

etano y la corriente rica en parafina (31) se tratan adicionalmente en una unidad de craqueo de corriente (12) en las condiciones de craqueo óptimas para cada corriente. Además, el propano y los butanos (26) se deshidrogenan para dar propileno y butenos (con selectividades últimas de propano con respecto a propileno del 90%, y de n-butano con respecto a n-buteno del 90% y de i-butano con respecto a i-buteno del 90%).

Ejemplo 4

El ejemplo 4 es idéntico al ejemplo 2 excepto por lo siguiente: el LPG generado por diferentes unidades en el diagrama de flujo se separa en metano, etano, propano y butanos. El etano (31) se trata adicionalmente en una unidad de craqueo de corriente (12) en sus condiciones de craqueo óptimas. Además, el propano y los butanos (26) se deshidrogenan en propileno y butenos (con selectividades últimas de propano con respecto a propileno del 90%, y de n-butano con respecto a n-buteno del 90% y de i-butano con respecto a i-buteno del 90%).

Ejemplo 5

El ejemplo 5 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: la corriente rica en parafinas obtenida de las unidades de desaromatización (14) se trata adicionalmente en una unidad de isomerización inversa (6), en la que las isoparafinas se convierten en n-parafinas. Esta última corriente se trata adicionalmente en una unidad de craqueo a vapor (12).

Ejemplo 6

El ejemplo 6 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: solo el residuo atmosférico (25) obtenido tras la destilación atmosférica de ligero arábigo se trata adicionalmente en el sistema. Esta corriente (cuyas propiedades pueden encontrarse en la tabla 2) no podía procesarse de manera efectiva en la unidad de craqueador a vapor sin las etapas de pretratamiento que se mencionaron en el ejemplo 1. La tabla 3 muestra los rendimientos de producto correspondientes del tratamiento global. En este caso, los rendimientos de producto no se refieren a la cantidad inicial de crudo, sino solo al residuo atmosférico generado a partir de ese crudo.

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Productos petroquímicos (% en peso de alimentación)						
Etileno	40%	46%	29%	23%	31%	44%
Propileno	15%	11%	31%	45%	31%	16%
Butadieno	4%	2%	3%	1%	3%	5%
1-Buteno	1%	1%	5%	7%	5%	1%
Isobuteno	1%	0%	1%	1%	1%	1%
Isopreno	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Ciclopentadieno	1%	1%	1%	0%	1%	1%
Benceno	7%	5%	6%	4%	6%	7%
Tolueno	8%	8%	6%	7%	8%	5%
Xileno	4%	4%	4%	4%	4%	2%
Etilbenceno	0%	1%	0%	1%	0%	0%
Otros componentes (% en peso de alimentación)						
Hidrógeno *)	2%	3%	2%	4%	2%	2%
Metano	15%	18%	8%	4%	8%	16%
Eficiencia de carbono	86%	83%	93%	96%	93%	86%

*) Excluyendo el hidrógeno de las unidades PDH y BDH

Los presentes inventores han encontrado que comparando el ejemplo 3 con el ejemplo 1, la producción de propileno se refuerza al tiempo que se evita "perder carbono e hidrógeno" por medio de la producción de CH4.

En los ejemplos 3 y 5, aunque se usan craqueadores de gas para procesar el etano, la producción de BTXE se mantiene casi tan alta como cuando se usan craqueadores a vapor de líquido. Este efecto se debe al uso de FHC y apertura de anillo parcial para conservar las moléculas monoaromáticas ya existentes en el crudo.

Además, los presentes inventores han encontrado que el uso de desaromatización en combinación con craqueadores a vapor (ejemplo 1 frente al ejemplo 2) no aumenta la producción de etileno. Los presentes inventores esperan que cuando el material similar a gasóleo no esté desaromatizado, pase directamente a ARO parcial. Allí, se produce un lote de etano y propano (también metano), que son alimentaciones que generan incluso más etileno que las alimentaciones líquidas parafínicas que podían obtenerse mediante desaromatización. La combinación de desaromatización y PDH/BDH proporciona más etileno que cuando no se considera la desaromatización. Esto va asociado con una penalización en la producción de metano. Los presentes inventores asumen que la carga de los craqueadores a vapor es casi 2 veces mayor que cuando se usa desaromatización. Además, cuando se usa una

unidad de hidrocrqueo de alimentación (FHC), las relaciones de benceno-tolueno-xileno cambian de una corriente rica en benceno (craqueador a vapor sin FHC) a una corriente rica en tolueno (con FHC).

5 Los resultados también muestran que la isomerización inversa (ejemplo 5 en comparación con ejemplo 3) aumenta la producción de etileno, al tiempo que mantiene el propileno aproximadamente constante.

Aunque no se muestra explícitamente en los datos, el material pesado del craqueador a vapor (alimentación de resina C9, destilado craqueado y aceite negro de carbono) puede revalorizarse usando esta configuración.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para revalorizar residuos pesados de refinería para dar productos petroquímicos, que comprende las siguientes etapas de:
- 5 (a) separar una materia primera hidrocarbonada en una unidad de destilación en una corriente superior y una corriente inferior,
- 10 (b) alimentar dicha corriente inferior a un área de reacción de hidrocrqueo,
- (c) separar productos de reacción, que se generan a partir de dicha área de reacción de la etapa (b) en una corriente rica en compuestos monoaromáticos y en una corriente rica en compuestos poliaromáticos,
- 15 (d) alimentar dicha corriente rica en compuestos monoaromáticos a una unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC), siendo las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) una temperatura de reacción de 300-580°C, una presión de 0,3-5 MPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-10 h⁻¹, y separar productos de reacción de dicha GHC en una corriente de gas superior, que comprende parafinas C2-C4, hidrógeno y metano, y una corriente inferior que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos,
- 20 (e) alimentar dicha corriente rica en compuestos poliaromáticos a un área de reacción de apertura de anillo, siendo las condiciones de proceso que prevalecen en dicha área de reacción para apertura de anillo una temperatura de desde 100°C hasta 500°C y una presión de desde 2 hasta 10 MPa junto con desde 50 hasta 300 kg de hidrógeno por 1.000 kg de materia prima por un catalizador de hidrogenación aromático y hacer pasar la corriente resultante a una unidad de escisión de anillo a una temperatura de desde 200°C hasta 600°C y una presión de desde 1 hasta 12 MPa junto con desde 50 hasta 200 kg de hidrógeno por 1.000 kg de dicha corriente resultante por un catalizador de escisión de anillo,
- 25 (f) alimentar la corriente superior desde la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) a una unidad de craqueador a vapor.
- 30
- 2.- El proceso según la reivindicación 1, que comprende además tratar previamente dicha corriente rica en compuestos poliaromáticos de la etapa (b) en una unidad de extracción de compuestos aromáticos, unidad de extracción de compuestos aromáticos de la que su corriente inferior se alimenta a dicha área de reacción para apertura de anillo y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 35
- 3.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende además alimentar la fracción pesada de productos de reacción formados en el área de reacción para apertura de anillo a la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC).
- 40
- 4.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además alimentar la fracción ligera de productos de reacción formados en el área de reacción para apertura de anillo a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 45
- 5.- El proceso según la reivindicación 2, en el que dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos es del tipo de una unidad de destilación.
- 50
- 6.- El proceso según la reivindicación 2, en el que dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos es del tipo de una unidad de extracción de disolvente, especialmente en el que en dicha unidad de extracción de disolvente su corriente superior se lava para la eliminación de disolvente, en el que el disolvente así recuperado se devuelve a dicha unidad de extracción de disolvente y alimentándose la corriente superior así lavada a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 55
- 7.- El proceso según la reivindicación 2, en el que dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos es del tipo de tamiz molecular.
- 60
- 8.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende además tratar previamente dicha corriente inferior de dicha unidad de destilación de la etapa (a) en una unidad de destilación de vacío, unidad de destilación de vacío en la que dicha alimentación se separa en una corriente superior y una corriente inferior, y alimentar dicha corriente inferior a dicha área de hidrocrqueo de la etapa (b).
- 65
- 9.- El proceso según la reivindicación 8, que comprende además tratar previamente dicha corriente rica en compuestos poliaromáticos de la etapa (b) en una unidad de extracción de compuestos aromáticos, unidad de extracción de compuestos aromáticos de la que su corriente inferior se alimenta a dicha área de reacción para apertura de anillo y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor, que comprende además

alimentar dicha corriente superior desde dicha unidad de destilación de vacío a dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos o a dicha área de reacción para apertura de anillo, o una combinación de las mismas.

- 5 10.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende además alimentar dicha corriente superior de dicha unidad de destilación de la etapa (a) a una sección de separación, sección de separación en la que dicha corriente superior se separa en una corriente rica en compuestos aromáticos y una corriente rica en parafinas.
- 10 11.- El proceso según la reivindicación 10, que comprende además alimentar dicha corriente rica en parafinas a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 12.- El proceso según la reivindicación 10, que comprende además alimentar dicha corriente rica en compuestos aromáticos a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) de la etapa (c).
- 15 13.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2-12, que comprende además alimentar la corriente superior desde la unidad de extracción de compuestos aromáticos a una unidad de isomerización y alimentar la corriente así isomerizada a dicha unidad de craqueo a vapor.
- 20 14.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, que comprende además alimentar dicha corriente rica en parafinas que procede de la sección de separación a una unidad de isomerización y alimentar la corriente así isomerizada a dicha unidad de craqueo a vapor.
- 25 15.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que separa adicionalmente parafinas C2-C4 de la corriente gaseosa enviada a la unidad de craqueador a vapor y, alimentar dichas parafinas C2-C4 así separadas de la corriente gaseosa a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor.
- 30 16.- El proceso según la reivindicación 15, que comprende además separar parafinas C2-C4 en corrientes individuales, comprendiendo cada corriente predominantemente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, y alimentar cada corriente individual a una sección de horno específica de dicha unidad de craqueador a vapor.
- 35 17.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, que comprende además alimentar parcialmente la corriente gaseosa enviada a la unidad de craqueador a vapor a una unidad de deshidrogenación, prefiriéndose que se envíe solo la fracción C3-C4 a la unidad de deshidrogenación, especialmente como corrientes C3 y C4 independientes, más preferiblemente como una corriente C3 + C4 combinada.
- 40 18.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, que comprende además separar productos de reacción de dicho craqueo a vapor en una corriente superior que comprende alcanos C2 - C6, una corriente central, que comprende C2=, C3= y C4=, y una corriente inferior, que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos, compuestos hidrocarbonados no aromáticos y C9+, que comprende especialmente además separar dicha corriente inferior en una corriente que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos y una corriente que comprende C9+, aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD).
- 45 19.- El proceso según la reivindicación 18, que comprende además devolver dicha corriente superior a dicha unidad de craqueo a vapor.
- 20.- El proceso según la reivindicación 18, que comprende además alimentar dicha corriente inferior que contiene C9+, aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD) a dicha área de reacción para apertura de anillo.
- 50 21.- El proceso según la reivindicación 18, que comprende además alimentar dicha corriente inferior que contiene C9+, aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD) a dicha área de reacción de hidrocrackeo.
- 55 22.- El proceso según la reivindicación 18, que comprende además alimentar dicha corriente inferior que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).
- 60 23.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-22, que comprende además separar dicha corriente inferior de productos de reacción de dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) en una fracción rica en BTX y en una fracción pesada.
- 65 24.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, que comprende además recuperar hidrógeno de los productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor y alimentar el hidrógeno así recuperado a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC), dicha área de reacción de hidrocrackeo y/o dicha área de reacción para apertura de anillo, que comprende especialmente además alimentar parcialmente la corriente gaseosa enviada a la unidad de craqueador a vapor a una unidad de deshidrogenación y recuperar hidrógeno de dicha unidad de

deshidrogenación y alimentar el hidrógeno así recuperado a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC), dicha área de reacción de hidrocrackeo y/o dicha área de reacción para apertura de anillo.

- 5 25.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-24, que comprende además devolver una corriente con alto contenido en compuestos poliaromáticos del área de reacción para apertura de anillo (e) a dicha área de hidrocrackeo de la etapa (b).
- 10 26.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1-25, que comprende además alimentar una corriente con alto contenido en compuestos monoaromáticos desde el área de reacción para apertura de anillo a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).
- 15 27.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-26, en el que las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) son una temperatura de reacción de 450-580°C, preferiblemente de 470-550°C, una presión de 0,6-3 MPa manométricos, preferiblemente a una presión de 1-2 MPa manométricos, lo más preferiblemente a una presión de 1,2-1,6 MPa manométricos, una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,2-6 h⁻¹, preferiblemente de 0,4-2 h⁻¹.
- 20 28.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-27, en el que las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de craqueo a vapor son una temperatura de reacción alrededor de 750-900°C, tiempos de residencia de 50-1000 milisegundos y una presión seleccionada de atmosférica hasta 175 kPa manométricos.
- 25 29.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-28, en el que las condiciones de proceso que prevalecen en dicha área de hidrocrackeo de la etapa (b) son una temperatura de 300-580°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h⁻¹, preferiblemente una temperatura de 300-450°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h⁻¹, más preferiblemente una temperatura de 300-400°C, una presión de 600-3000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2-2 h⁻¹.
- 30 30.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-29, en el que la materia prima hidrocarbonada de la etapa (a) se elige del grupo crudo, queroseno, diésel, gasóleo atmosférico (AGO), condensados de gas, ceras, nafta contaminada con crudo, gasóleo de vacío (VGO), residuo de vacío, residuo atmosférico, nafta y nafta pretratada, o una combinación de los mismos.
- 35 31.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-30, en el que la corriente superior de la unidad de destilación se envía a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 32.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-31, en el que la corriente superior de la unidad de destilación se envía a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).
- 40 33.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-32, en el que una corriente central de la unidad de destilación se envía a dicha área de reacción de apertura de cadena.

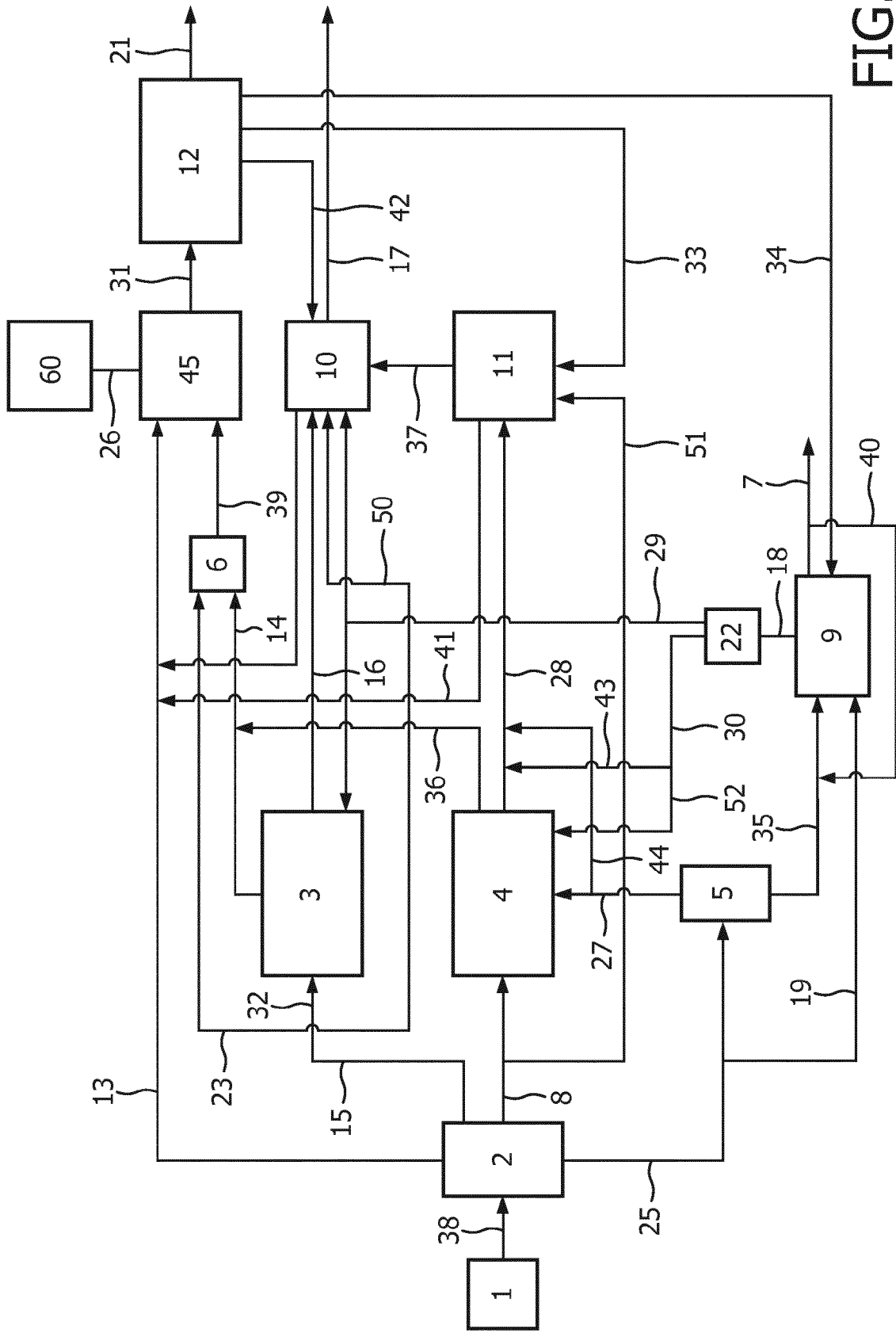


FIG. 1