

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 782**

51 Int. Cl.:

C10G 9/36 (2006.01)

C10G 51/00 (2006.01)

C10G 69/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014 PCT/EP2014/063852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14733660 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3017022**

54 Título: **Método para craquear una materia prima hidrocarbonada en una unidad de craqueador a vapor**

30 Prioridad:

02.07.2013 EP 13174784

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

08.06.2018

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:

WARD, ANDREW MARK;

OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA;

HOUSMANS, THOMAS HUBERTUS MARIA;

NARAYANASWAMY, RAVICHANDER;

RAJAGOPALAN, VIJAYANAND y

POWALE, LAKSHMIKANT SURYAKANT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 671 782 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

Método para craquear una materia prima hidrocarbonada en una unidad de craqueador a vapor

5 La presente invención se refiere a un proceso para craquear una materia prima hidrocarbonada en una unidad de craqueador a vapor.

10 Convencionalmente, el crudo se procesa, por medio de destilación, para dar varios 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, 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 corrientes con contenido en compuestos aromáticos superiores más pesados (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 craqueador 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.

25 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 comparten 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.

30 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 cara 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 en parte a que las plantas de hidro craqueo tienen altos costes de capital y, como con la mayoría de los procesos 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.

35 Otro aspecto del hidro craqueo convencional de corrientes de refinería de crudo pesado, tales como residuos, es que se llevan 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.

Una característica 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 proporción significativa del crudo original no puede procesarse para dar olefinas ligeras y especies aromáticas por medio de un craqueador de 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 al tiempo que se reducen los compuestos no deseados, proporcionando de ese modo una vía para revalorizar hidrocarburos que incluyen cantidades significativas de compuestos aromáticos polinucleares.

El documento FR 2 364 879 se refiere a un proceso selectivo para producir hidrocarburos olefínicos ligeros, sobre todo 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 GB1250615 se refiere a un proceso de extracción de compuestos aromáticos, mediante el cual pueden extraerse compuestos aromáticos de hidrocrqueados que contienen compuestos aromáticos, método que comprende introducir la alimentación de hidrocrqueado que contiene compuestos aromáticos en un sistema de extracción de compuestos aromáticos como alimentación superior, introducir como alimentación central un producto derivado mediante destilación de un reformado ligero y que constituye benceno e hidrocarburos más pesados y algo de tolueno e introducir como alimentación inferior una fracción de reformado que constituye tolueno y fracciones más pesadas y está libre de ciclohexano, teniendo el disolvente usado en el sistema de extracción de compuestos aromáticos un punto de ebullición menor que la alimentación superior que contiene compuestos aromáticos, y hacer pasar el extracto rico en compuestos aromáticos a un separador de compuestos aromáticos-disolvente.

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 cortos 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 documento EP 0584879 se refiere a un proceso para preparar olefinas inferiores a partir de una alimentación de hidrocarburo que tiene al menos una fracción que experimenta ebullición por encima del intervalo de punto de ebullición de las olefinas inferiores, proceso que comprende el craqueo térmico de la alimentación de hidrocarburo, en el que al menos parte de la alimentación de hidrocarburo es una fracción de aceite sintético hidroprocesado.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para revalorizar nafta para dar compuestos aromáticos y materia prima de craqueador a vapor.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para convertir alimentaciones líquidas relativamente pesadas, tales como diésel y gasóleo atmosférico, para producir una corriente de producto de hidrocrqueo que comprende hidrocarburos monoaromáticos y parafinas C2-C4.

Otro objeto de la presente invención es procesar una materia prima líquida pesada al tiempo que se minimiza la producción de subproductos C9+ pesados.

La presente invención se refiere a un proceso para craquear una materia prima hidrocarbonada en una unidad de craqueador a vapor, que comprende las etapas de la reivindicación 1.

Basándose en un proceso de este tipo se consiguen uno o más de los presentes objetos.

Según un método de este tipo para preparar una materia prima que puede usarse como materia prima para craquear hidrocarburos ligeros en una unidad de craqueador a vapor de gas, los compuestos aromáticos se separan en la unidad de extracción de compuestos aromáticos, en la que las parafinas y los naftenos se envían a la segunda unidad de hidrocrqueo. Aquí, todas las parafinas se hidrocrquean para dar LPG y los naftenos se convierten en compuestos aromáticos que preferiblemente se envían de vuelta a la unidad de extracción. En la unidad de extracción se producen benceno (B) y un corte de tolueno/xileno (TX). El corte de TX puede hidrodesalquilarse adicionalmente para producir más benceno y gas combustible. Este gas combustible (metano) puede usarse en la unidad de craqueador a vapor haciendo que esté disponible más hidrógeno para las unidades de hidrocrqueo primera y segunda. El gas combustible típico producido en una unidad de craqueador a vapor contiene

habitualmente mucho hidrógeno a menudo alimentado para satisfacer la demanda de energía del craqueador a vapor en ausencia de otros usos. Por tanto, esto mejorará el rendimiento de energía y el equilibrio de hidrógeno.

5 En una realización preferida, la unidad de separación comprende una unidad de destilación y una unidad de extracción, en la que la corriente superior de la unidad de destilación se envía preferiblemente a la entrada de dicha unidad de extracción. La corriente inferior de la unidad de destilación, que comprende una corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados, se devuelve preferiblemente a la entrada de la primera unidad de hidrocrqueo. Desde la unidad de extracción se envía una corriente con alto contenido en parafinas y naftenos a la segunda unidad de hidrocrqueo, mientras que la corriente con alto contenido en compuestos monoaromáticos
10 puede fraccionarse adicionalmente, si es necesario. Según otra realización, la corriente superior puede enviarse desde la unidad de destilación directamente a la segunda unidad de hidrocrqueo.

15 La corriente con alto contenido en compuestos aromáticos de la segunda unidad de hidrocrqueo se devuelve preferiblemente a dicha unidad de separación, preferiblemente a la entrada de dicha unidad de extracción. Una devolución de este tipo de dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos tendrá un efecto beneficioso sobre la eficiencia de producción de compuestos aromáticos total. Esto significa que la alimentación para la unidad de extracción puede comprender dos corrientes diferentes, es decir la corriente superior de la unidad de destilación y la corriente con alto contenido en compuestos aromáticos de la segunda unidad de hidrocrqueo.

20 En una realización, los compuestos aromáticos pesados pueden recircularse a la primera unidad de hidrocrqueo. En el presente método solo se envían gases ligeros a la unidad de craqueador a vapor, lo que significa que en principio puede usarse un craqueador de gas convencional. Solo es necesario equipar este craqueador con una sección de C4 si la corriente de CC4 contiene suficiente butadieno, isobutileno requerido para preparar MTBE y 1-buteno. De lo contrario, una unidad de extracción de BD seguida de la hidrogenación del CC4 restante y una
25 recirculación a los hornos formarán toda la sección de C4.

El proceso según la invención comprende además devolver dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados a la primera unidad de hidrocrqueo. Según otra realización, puede ser de ayuda recuperar adicionalmente compuestos monoaromáticos de dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados antes de devolver dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados a la primera
30 unidad de hidrocrqueo.

Según una realización preferida, el presente método comprende además separar parafinas C2-C4 de dicha corriente gaseosa y entonces alimentar dichas parafinas C2-C4 así separadas a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor. También se prefiere separar parafinas C3-C4 de dicha corriente gaseosa en primer lugar y enviar esta fracción de parafinas C3-C4 a una unidad de deshidrogenación para obtener hidrógeno, olefinas C3 y olefinas C4. También es posible separar adicionalmente la fracción de parafinas C3-C4 en corrientes individuales, comprendiendo predominantemente cada corriente parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, y alimentar cada corriente individual a una unidad de hidrogenación. La fracción de C2 restante fracción se envía a la unidad de
35 craqueador a vapor. En una realización preferida, es posible tener una deshidrogenación de C3 más C4 o una deshidrogenación de C3 y una deshidrogenación de C4 independientes (PDH/BDH). Los procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores, tales como propano y butanos, se describen como un proceso de deshidrogenación de alcanos inferiores.

45 La separación de parafinas C2-C4 de dicha corriente gaseosa se lleva a cabo preferiblemente mediante destilación criogénica o extracción por disolvente. Para un rendimiento de producto óptimo en la unidad de craqueador a vapor, se prefiere separar parafinas C2-C4 en corrientes individuales, comprendiendo predominantemente cada corriente 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. En una realización del presente método, una corriente que comprende predominantemente hidrógeno y metano se recupera de dicha corriente gaseosa y se recircula a la
50 primera y/o la segunda unidad de hidrocrqueo.

En el presente proceso para craquear una materia prima hidrocarbonada en una unidad de craqueador a vapor, proceso en el que están presentes al menos dos unidades de hidrocrqueo, la temperatura en la primera unidad de hidrocrqueo es menor que la temperatura en la segunda unidad de hidrocrqueo. La composición química deseada de los productos de la segunda unidad de hidrocrqueo es tal que se requieren condiciones de hidrocrqueo de parafina más rigurosas y de deshidrogenación de naftenos más rigurosas. Además, también se prefiere que la presión parcial de hidrógeno en la primera unidad de hidrocrqueo sea mayor que la presión parcial de hidrógeno en la segunda unidad de hidrocrqueo.
55

60 El diseño de tipo de reactor de la primera y la segunda unidad de hidrocrqueo se elige del grupo del tipo de lecho fijo, tipo de reacción con lecho en ebullición y el tipo de suspensión espesa, siendo el tipo de lecho fijo el tipo preferido para tanto la primera como la segunda unidad de hidrocrqueo.

La materia prima hidrocarbonada para dicha primera unidad de hidrocrackeo es del tipo nafta, queroseno, diésel, gasóleo atmosférico (AGO), ceras, gasóleo de vacío (VGO), residuo atmosférico, residuo de vacío y condensados de gas, o combinaciones de los mismos, especialmente nafta y diésel.

- 5 La presente invención se refiere además al uso de una primera unidad de hidrocrackeo, una unidad de separación y una segunda unidad de hidrocrackeo colocadas en serie, en el que las condiciones de proceso de las unidades de hidrocrackeo son diferentes entre sí, especialmente que las condiciones de proceso para la segunda unidad de hidrocrackeo son más rigurosas con respecto al hidrocrackeo de parafinas y a la deshidrogenación de naftenos que para la primera, para preparar una corriente con alto contenido en LPG como materia prima para una unidad de craqueador a vapor y/o una unidad de deshidrogenación.

15 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, crudos 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.

25 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 aviación, combustible diésel, fueloil pesado y coque de petróleo.

35 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 ¹H-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.

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

50 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.

55 El término “LPG” tal como se usa en el presente documento se refiere al acrónimo ampliamente establecido para el término “gas de petróleo licuado”. El 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.

60 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 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 pueden procesarse por separado en las unidades de refinería posteriores. 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 el hidrocraqueo incluyen generalmente una temperatura de proceso de 200-600°C, presiones elevadas de 0,2-20 MPa, velocidades espaciales de entre 0,1-10 h⁻¹

Las reacciones de hidrocraqueo 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 hidrocraqueo 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 hidrocraqueo” o “FHC (*Feed HydroCracking*)” se refiere a una unidad de refinería para realizar un proceso de hidrocraqueo adecuado para convertir una alimentación de hidrocarburo compleja que es relativamente rica en compuestos hidrocarbonados nafténicos y parafínicos - tal como cortes de primera destilación incluyendo, pero sin limitarse a, nafta - en LPG y alcanos. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburo que se somete a hidrocraqueo de alimentación comprende nafta. Por consiguiente, el producto principal producido mediante hidrocraqueo de alimentación es LPG, que debe convertirse en olefinas (es decir que debe usarse como alimentación para la conversión de alcanos en olefinas). El proceso de FHC puede optimizarse para mantener un anillo aromático intacto de los compuestos aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación de FHC, pero para eliminar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. Alternativamente, el proceso de FHC puede optimizarse para abrir el anillo aromático de los hidrocarburos aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación de FHC. Esto puede conseguirse aumentando la actividad de hidrogenación del catalizador, opcionalmente en combinación con la selección de una temperatura de proceso menor, opcionalmente en combinación con una velocidad espacial reducida. En tal caso, las condiciones de hidrocraqueo de alimentación para la segunda unidad de hidrocraqueo incluyen por tanto una temperatura de 300-550°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h⁻¹. Las condiciones de hidrocraqueo de alimentación preferidas incluyen 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. Las condiciones de FHC incluso más preferidas optimizadas para la apertura de anillo de hidrocarburos aromáticos incluyen 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.

En el proceso de la invención, la primera unidad de hidrocraqueo puede verse como una unidad de hidrocraqueador de apertura de anillo. 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 hidrocraqueo específico que es particularmente adecuado para convertir una alimentación que es relativamente rica en hidrocarburos aromáticos que tienen un punto de ebullición en el intervalo de punto de ebullición del queroseno y gasóleo y gasóleo de vacío para producir LPG y, dependiendo de las condiciones de proceso, un destilado ligero (gasolina derivada de ARO). Tales procesos de apertura de anillo aromático (proceso ARO) se describen por ejemplo en los documentos US3256176 y US4789457. Tales procesos pueden comprender o bien un único reactor catalítico de lecho fijo o bien dos de tales reactores en serie junto con la una o más unidades de fraccionamiento para separar los productos deseados del material sin convertir y también pueden incorporar la capacidad para recircular el 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 20 MPa 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, In, Mo, W y V en forma metálica o de sulfuro de metal soportados sobre un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, debe indicarse que el término “soportado sobre” 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. 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 y/o nafténico. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura de anillo aromático que está optimizado para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y por tanto para producir un destilado ligero que sea relativamente rico en compuestos hidrocarbonados que tienen un anillo aromático o nafténico.

La discusión anterior de la primera y la segunda unidad de hidrocraqueo ilustra que, especialmente en cuanto a la naturaleza de las corrientes de alimentación y las presiones de funcionamiento, estas dos unidades son significativamente diferentes. 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 hidrocarbonada mixta en una primera corriente que está enriquecida para compuestos aromáticos y una segunda corriente que está 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 usados en extracción aromática por disolvente 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 codisolventes) 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 hidrocarburo 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 sea 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 por 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 parafinicas ligeras, comprendiendo por tanto la corriente que sale de la base de la columna de extracción por disolvente, disolvente junto con las especies aromáticas, nafténicas y parafinicas ligeras disueltas. La corriente que sale en la parte superior de la columna de extracción por disolvente (denominada a menudo corriente de refinado) comprende las especies parafinicas, relativamente insolubles con respecto al disolvente elegido. La corriente que sale en la base de la columna de extracción por disolvente se somete entonces, en una columna de destilación, a separación evaporativa en la que se separan especies basándose en su volatilidad relativa en presencia del disolvente. En presencia de un disolvente, las especies parafinicas ligeras tienen volatilidades relativas superiores a las de las especies nafténicas y especialmente especies aromáticas con el mismo número de átomos de carbono, por tanto, la mayoría de especies parafinicas ligeras pueden concentrarse en la corriente superior de la columna de separación evaporativa. Esta corriente puede combinarse con corriente de refinado de la columna de extracción por disolvente o recogerse como corriente de hidrocarburo ligero independiente. Debido a su volatilidad relativamente baja, la mayoría de las especies nafténicas y especialmente aromáticas se conservan en la corriente hidrocarbonada con disolvente y disuelta combinada que sale de la base de esta columna. En la columna de procesamiento de hidrocarburo final de la unidad de extracción, el disolvente se separa de las especies de hidrocarburo 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 como corriente de vapor que sale de la parte superior de la columna. Esta última corriente se denomina a menudo el extracto.

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, tales como reformado catalítico o craqueo catalítico fluido. Un proceso de hidrodeshulfurización de este tipo se realiza en una “unidad HDS” o “hidrotratador”; véase Alfke (2007) *loc. cit.* Generalmente, la reacción de hidrodeshulfurización 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 hidrodeshalquilación, 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.

5 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 hidrocrackeo 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.

10 Los 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.

15 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 y preferiblemente incluyen 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 de líquido 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 automática que contiene especies poliaromáticas, tal 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.

20 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 bruto 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 fases 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 quede el hidrógeno en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos hidrocarbonados pueden separarse posteriormente mediante destilación.

25 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 de gas) o alimentaciones hidrocarbonadas líquidas como nafta o gasóleo (craqueo de líquido) se diluye con vapor y se calienta brevemente en un horno sin la presencia de oxígeno. Normalmente, la temperatura de reacción es de 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 del horno.

30 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 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 pueden eliminarse gases ácidos (CO₂ y H₂S) entre las fases de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos por pirólisis pueden condensarse parcialmente por fases de un sistema de refrigeración en cascada hasta aproximadamente cuando solo quede el hidrógeno 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 hidrocrqueo. 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 la 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, los 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 un 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.

La única figura proporciona un diagrama de flujo esquemático de una realización de la presente invención.

Ejemplo

El esquema de proceso puede encontrarse en la única figura. La materia prima 48, que puede incluir diferentes tipos de materia prima, por ejemplo nafta 35, queroseno 36, diésel 37, gasóleo atmosférico (AGO) 38 que proceden de los tanques 2,3,4,5 respectivamente, se envía a una primera unidad de hidrocrqueador 16. En la unidad de hidrocrqueo 16, una materia prima 48 se somete a hidrocrqueo en presencia de hidrógeno. El proceso de

hidrocraqueo da como resultado la formación de una corriente 61 de productos de reacción, corriente 61 que se envía a una unidad de destilación 60, dando como resultado una corriente superior 50 de componentes ligeros, es decir una corriente con alto contenido en parafinas y naftenos, y una corriente inferior 62 de componentes más pesados, es decir una corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados. La corriente superior 50 puede también indicarse como una corriente que comprende parafinas ligeras y naftenos. La corriente 50 se trata adicionalmente en una unidad de extracción o de desaromatización 21, y en la unidad de extracción 21 se obtiene una corriente 47 con alto contenido en parafinas y naftenos y una corriente 43 con alto contenido en compuestos monoaromáticos. La corriente 47 con alto contenido en parafinas y naftenos se envía a una segunda unidad de hidrocraqueo 17, difiriendo las condiciones de proceso en la primera unidad de hidrocraqueo 16 de las condiciones de proceso en la segunda unidad de hidrocraqueo 17. La presión de funcionamiento para la primera unidad de hidrocraqueador 16 está preferiblemente en el intervalo de 3-35 MPa, más preferiblemente de 5 a 20 MPa, mientras que el intervalo de presión de funcionamiento para la segunda unidad de hidrocraqueador 17, está preferiblemente en el intervalo de 300-5000 kPa. La corriente gaseosa 41 que procede de la segunda unidad de hidrocraqueo 17 y que comprende parafinas C2-C4, hidrógeno y metano se envía a un separador 12, por ejemplo destilación criogénica o extracción por disolvente, y se separa en corrientes diferentes, es decir una corriente 55 que comprende parafinas C2-C4, una corriente 52 que comprende hidrógeno y metano y una corriente de purga 33. La corriente 52 puede recircularse a la unidad de hidrocraqueo 17 o unidad de hidrocraqueo 16, posiblemente tras una separación/purificación integrada con/en la sección de separación de craqueador a vapor 6. La corriente 62 con alto contenido en compuestos aromáticos pesados se devuelve a la primera unidad de hidrocraqueo 16, pero se prefiere recuperar una corriente con alto contenido en compuestos monoaromáticos (no mostrado) de la corriente 62 antes de devolver dicha corriente 62 a la primera unidad de hidrocraqueo 16.

Los presentes inventores encontraron que se prefiere separar la corriente 61 y enviar el material más pesado 62 de vuelta a la unidad 16 para producir una corriente 50 que tiene un bajo contenido en material aromático de anillo doble y de anillo triple. El beneficio de esta acción es hacer funcionar las dos unidades de hidrocraqueo 16, 17 en condiciones optimizadas de diferente manera, es decir para la primera unidad de hidrocraqueador 16 condiciones adecuadas para abrir anillos aromáticos (es decir funcionamiento en lecho percolador a alta presión y temperatura moderada) y para la segunda unidad de hidrocraqueador 17 condiciones optimizadas para la producción de etano, propano y butano más algunos compuestos aromáticos de BTX (es decir funcionamiento en fase de vapor a una presión de funcionamiento relativamente baja y alta temperatura).

La corriente 55 puede enviarse directamente (no mostrado) a una unidad de craqueador a vapor 11. Sin embargo, antes de enviar la corriente 55 a la unidad de craqueador a vapor 11 se prefiere llevar a cabo una separación en la corriente 55 en primer lugar. En el separador 56, las parafinas C2-C4 se separan en corrientes individuales 30, 31 y 32. Esto significa que la corriente 30 comprende predominantemente C2, la corriente 31 comprende predominantemente C3 y la corriente 32 comprende predominantemente C4. Si es necesario, puede realizarse una separación adicional de componentes no deseados o ajustes de temperatura. Las corrientes individuales 30, 31 y 32 se enviarán a secciones de horno específicas de la unidad de craqueador a vapor 11. En una realización preferida, la corriente 31 se dividirá en una corriente 54 y la corriente 32 en una corriente 63, respectivamente. La corriente 54 que comprende predominantemente C3 y la corriente 63 que comprende predominantemente C4 se enviarán a la unidad de deshidrogenación 57. Esto significa que solo la corriente 30 que comprende predominantemente C2 se enviará a la unidad de craqueador a vapor 11.

Aunque la unidad de craqueador a vapor 11 se muestra como una única unidad, en el presente método debe entenderse que en una realización preferida, la unidad de craqueador a vapor 11 comprende diferentes secciones de horno cada una dedicada para una composición química específica, es decir una sección de horno para C2, una sección de horno para C3 y una sección de horno para C4.

En la unidad de craqueador a vapor 11, se procesan corrientes 30, 31 y 32 y una materia prima 27, por ejemplo gases que proceden de una unidad 1 y se separan sus productos de reacción 14 en una sección de separación 6. Una corriente de gas 7 que contiene alcanos C2-6 se recircula a la unidad de craqueador a vapor 11. El hidrógeno 15 y el gas de pirólisis 34 pueden enviarse a la segunda unidad de hidrocraqueo 17, o incluso a la primera unidad de hidrocraqueo 16. Esta última realización no se ha mostrado. Según una realización preferida (no mostrada) se envía gas de pirólisis 34 a la entrada de la unidad de extracción 21.

La corriente de producto valioso 8 como hidrocarburos insaturados tales como alquenos más ligeros, incluyendo etileno, propileno y butadienos, se envía a procesos petroquímicos adicionales. En el caso de que se produzcan hidrocarburos pesados tales como aceite negro de carbono (CBO), destilados craqueados (CD) e hidrocarburos C9+ en la unidad de craqueador a vapor 11, estos productos pueden recuperarse en el separador 6 y opcionalmente recircularse a la unidad de hidrocraqueo 16 (no mostrado) y/o la unidad de hidrocraqueo 17 también. Sin embargo, se prefiere recircular estos tipos de material (CBO y CD) a la primera unidad de hidrocraqueo 16, porque estos materiales son más adecuados para la primera unidad de hidrocraqueador que la segunda unidad de hidrocraqueador.

El proceso comprende además devolver la corriente con alto contenido en compuestos aromáticos 40 a la unidad de extracción 21. Esto significa que la materia prima 18 puede verse como una combinación de una corriente 50 que

procede como corriente superior de la unidad de destilación 60 y una corriente 40 que procede de la unidad de hidrocrqueo 17. La corriente con alto contenido en compuestos monoaromáticos 43 puede separarse en una corriente 42 para su procesamiento adicional en la unidad 23 y convertirse en la unidad 24 en una fracción rica en benceno 53 y una fracción rica en metano 44.

5 El ejemplo dado a conocer en el presente documento hace una distinción entre varias situaciones, es decir un proceso (caso 1) en el que se procesa en primer lugar diésel como materia prima a través de una unidad de hidrocrqueo de líquido y sus productos de reacción se procesan a través de una unidad de craqueador a vapor y un proceso (caso 2) en el que la materia prima para la unidad de hidrocrqueo se trata previamente en una secuencia de otra unidad de hidrocrqueo (primera unidad) y una unidad de extracción, en el que la fracción de compuestos aromáticos obtenida se envía directamente a la sección de separación de craqueador a vapor, y la fracción restante de la unidad de extracción se usa como materia prima para la segunda unidad de hidrocrqueo. El caso 1 es un ejemplo comparativo y el caso 2 es un ejemplo según la presente invención.

15 En la tabla se muestran los resultados del caso 1 y del caso 2.

Tabla: Programa de producto de límite de batería (% en peso de alimentación)

Alimentación: diésel	CASO 1	CASO 2
PROGRAMA DE PRODUCTO DE LÍMITE DE BATERÍA	SC	MHC + Dearom. + FHC + SC
H2	1%	2%
CO/CO2	1%	0%
CH4	13%	19%
ETILENO	30%	39%
PROPILENO	14%	10%
BUTADIENO	5%	2%
ISO-BUTENO	1%	0%
BENCENO	8%	2%
CORTE DE TX	5%	17%
ESTIRENO	1%	0%
OTROS C7-C8	0%	1%
ALIMENTACIÓN DE RESINA C9	3%	6%
CD	3%	0%
CBO	14%	0%
% DE PRODUCTOS QUÍMICOS DE ALTO VALOR	65%	72%

20 El caso comparativo 1 muestra altos rendimientos de productos pesados (alimentación de resina C9, CD y CBO). Por el contrario, el caso 2, que ilustra el procesamiento de diésel según la presente invención, muestra un rendimiento mucho menor de productos pesados, esencialmente sin producción de CD y CBO. Para el caso 1 puede verse en el programa de producto más etileno pero menos propileno y productos más pesados. La producción de BTX se mantiene alta debido a los compuestos monoaromáticos existentes en la alimentación y una revalorización de una parte del material pesado (reducción de alimentación de resina C9, producción de CD y CBO).

25 Un aspecto del presente método es que se aumenta la producción de metano debido a un desplazamiento de craqueo a vapor de líquido a craqueo a vapor de gas. Cuando se aplica PDH/BDH, habrá en realidad una disminución en la producción de metano debido a la mayor eficiencia de la deshidrogenación a este respecto. En términos globales, la cantidad de productos químicos de alto valor (componentes que parten de etileno y terminan con "otros C7-C8" tal como se define en la tabla 1), aumenta por incremento desde el 65 hasta el 72% del caso 1 al caso 2.

30 Los presentes inventores encontraron además que cuando se usa una unidad de hidrocrqueo, las relaciones de benceno-tolueno-xileno cambian de una corriente rica en benceno (craqueador a vapor sin ninguna unidad de hidrocrqueo, caso 1) a una corriente rica en tolueno (craqueador a vapor con unidad de hidrocrqueo, caso 2).

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para craquear una materia prima hidrocarbonada en una unidad de craqueador a vapor, que comprende las siguientes etapas de:
- 5
alimentar una materia prima hidrocarbonada a una primera unidad de hidro craqueo, en el que dicha primera unidad de hidro craqueo se hace funcionar como unidad de hidro craqueador de apertura de anillo a una temperatura de 200-600°C y una presión de 3-35 MPa,
- 10
alimentar la materia prima hidrocarbonada así craqueada a una unidad de separación para obtener una corriente con alto contenido en parafinas y naftenos, una corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados y una corriente con alto contenido en compuestos monoaromáticos
- 15
alimentar la corriente con alto contenido en parafinas y naftenos a una segunda unidad de hidro craqueo, en el que dicha segunda unidad de hidro craqueo se hace funcionar a una temperatura de 300-550°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h⁻¹, siendo la temperatura en la primera unidad de hidro craqueo menor que la temperatura en la segunda unidad de hidro craqueo,
- 20
separar la corriente así hidro craqueada en la segunda unidad de hidro craqueo en una corriente con alto contenido en compuestos aromáticos y una corriente gaseosa que comprende parafinas C2-C4, hidrógeno y metano,
- alimentar la corriente gaseosa a una unidad de craqueador a vapor y craquear dicha corriente gaseosa en dicha unidad de craqueador a vapor.
- 25
2.- El proceso según la reivindicación 1, que comprende además devolver dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados a la primera unidad de hidro craqueo.
- 3.- El proceso según la reivindicación 1, que comprende además separar parafinas C2-C4 de dicha corriente gaseosa, y
- 30
alimentar dichas parafinas C2-C4 así separadas a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor.
- 4.- El proceso según una cualquiera o más de 1-3, en el que la separación de dichas parafinas C2-C4 de dicha corriente gaseosa se lleva a cabo mediante destilación criogénica o extracción por disolvente.
- 35
5.- El proceso según las reivindicaciones 1-4, que comprende además recuperar compuestos monoaromáticos de dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados antes de devolver dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos pesados a la primera unidad de hidro craqueo.
- 40
6.- El proceso según las reivindicaciones 1-5, en el que la unidad de separación comprende una unidad de destilación y una unidad de extracción, en el que la corriente superior de la unidad de destilación se envía a la entrada de dicha unidad de extracción.
- 7.- El proceso según las reivindicaciones 1-6, que comprende además devolver dicha corriente con alto contenido en compuestos aromáticos a dicha unidad de separación, preferiblemente a la entrada de dicha unidad de extracción.
- 45
8.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones 1 - 7, en el que la presión parcial de hidrógeno en la primera unidad de hidro craqueo es mayor que la presión parcial de hidrógeno en la segunda unidad de hidro craqueo.
- 50
9.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el diseño de tipo de reactor de la primera y la segunda unidad de hidro craqueo se elige del grupo del tipo de lecho fijo, tipo de reacción con lecho en ebullición y el tipo de suspensión espesa, siendo especialmente el diseño de tipo de reactor tanto de la primera como de la segunda unidad de hidro craqueo del tipo de lecho fijo.
- 55
10.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que la materia prima hidrocarbonada para dicha primera unidad de hidro craqueo es del tipo nafta, queroseno, diésel, gasóleo atmosférico (AGO), ceras, gasóleo de vacío (VGO), residuo atmosférico, residuo de vacío y condensados de gas, o combinaciones de los mismos, especialmente nafta y diésel.
- 60
11.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha primera unidad de hidro craqueo se hace funcionar a una temperatura de 300-400°C, una presión de 5 a 20 MPa.
- 65
12.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda unidad de hidro craqueo se hace funcionar a una temperatura de 300-450°C, una presión de 300-5000 kPa manométricos y una

ES 2 671 782 T3

velocidad espacial horaria en peso de 0,1-10 h-1, 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.

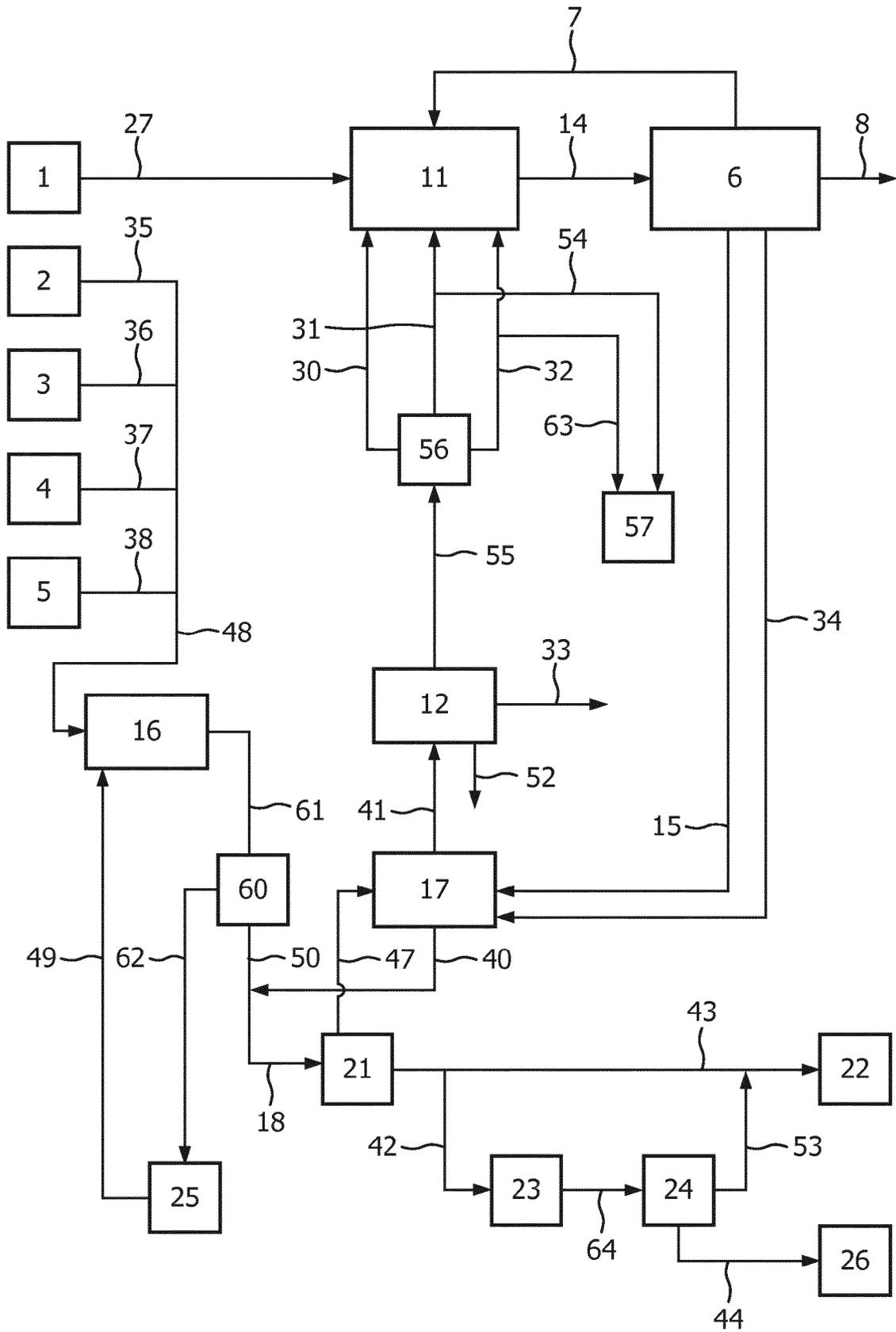


FIG. 1