

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 994**

51 Int. Cl.:

C10G 69/06 (2006.01)

C10G 65/10 (2006.01)

C10G 67/04 (2006.01)

C10G 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014 PCT/EP2014/063851**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000843**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14733659 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3017028**

54 Título: **Proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada**

30 Prioridad:

02.07.2013 EP 13174767

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

12.06.2018

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:

OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 671 994 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 la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada.

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).

25 Normalmente, las especies aromáticas más pesadas (o con un punto de ebullición mayor), 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.

35 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 producen 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, o al menos 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 cara a un material de menor valor a escala de un 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.

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 tubo 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 a vapor.

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 contenido en azufre ultrabajo 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 comprenden 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, petróleo de esquistos o cualquier petróleo que tenga un alto contenido de compuestos aromáticos de anillo condensados para producir una corriente adecuada para la producción petroquímica.

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, a 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.

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 en detalle, 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.

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 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.

El documento US 4.137.147 (que corresponde a los documentos FR 2 364 879 y FR 2 366 239) 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 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 proceso LCO tal como se comentó anteriormente se refiere a un hidrocrqueo de conversión completa de LCO en nafta, en el que LCO es una corriente que contiene compuestos monoaromáticos y compuestos diaromáticos. Una

consecuencia del hidrocrqueo 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.

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

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 alcanzarse un alto rendimiento de etileno y propileno.

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.

20 La presente invención se refiere a un proceso para producir olefinas ligeras y compuestos aromáticos según la reivindicación 1 y que comprende las siguientes etapas de:

(a) alimentar una materia prima hidrocarbonada a un área de reacción para la apertura de anillo

25 (b) separar productos de reacción, que se generan a partir de dicha área de reacción, en una corriente superior y una corriente lateral;

(c) alimentar la corriente lateral de (b) a una unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC),

30 (d) separar productos de reacción de dicho GHC de la etapa (c) en una corriente de gas superior, que comprende parafinas C2-C4, hidrógeno y metano, y una corriente que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos,

35 (e) alimentar la corriente de gas superior de la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) a una unidad de craqueador a vapor.

Basándose en estas etapas (a) - (e) pueden alcanzarse uno o más de los presentes objetos. Los presentes inventores encontraron que puede usarse una etapa de hidrocrqueo de conversión completa dando como resultado la conversión directa de la nafta nafténica producida en el GHC en una corriente de BTX de alta calidad y una alimentación de craqueador de LPG muy buena. Una diferencia con el proceso LCO-X es que además de conservar los anillos aromáticos (o el último anillo aromático en el caso de la apertura de anillo de compuestos di y triaromáticos), la presente invención también convierte las especies nafténicas en un proceso de una sola etapa en BTX también como resultado de las condiciones específicas en el GHC sin la necesidad de un reformador que no produzca el producto de LPG de alto valor adecuado para el craqueo a vapor, ni la producción directa de BTX de alta calidad. Cuando se usa una etapa de apertura de anillo, la ventaja de la etapa de procesamiento de GHC es que el producto aromático obtenido se revaloriza para producir BTX y LPG en vez de una mezcla de compuestos monoaromáticos superiores que no sería adecuada para la producción de productos químicos, sino que solo tiene valor en la mezcla de gasolina. La presente invención se centra más en el uso de la plataforma de GHC para producir directamente una alimentación de craqueador de BTX de alta calidad y de LPG de alto valor, es decir revalorizando también las "cadenas laterales" de los compuestos monoaromáticos superiores producidos en el proceso LCO. Además, según la presente invención, las especies de parafina se convertirán en LPG de alto valor (e hidrógeno "recuperado" más aguas abajo) y las especies nafténicas se convertirán en BTX, es decir para conservar los anillos aromáticos y romper los componentes poliaromáticos conservando el último anillo aromático. Eficazmente, la combinación de etapas de proceso en la presente invención permite a los presentes inventores controlar la cantidad de LPG que conduce a olefinas ligeras frente a la cantidad de BTX obtenida.

55 Las condiciones de proceso para el área de reacción para la apertura de anillo comprenden hacer pasar dicha corriente de alimentación a una unidad de saturación de anillo a una temperatura de desde 300°C hasta 500°C y una presión de desde 2 hasta 10 MPa junto con desde 100 hasta 300 kg de hidrógeno por 1.000 kg de materia prima sobre 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 sobre un catalizador de escisión de anillo. El producto resultante puede separarse en una corriente de alcanos C2-4, una corriente parafínica líquida y una corriente aromática. El catalizador de hidrogenación aromático comprende desde el 0,0001 hasta el 5% en peso de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo. El catalizador de escisión de anillo comprende desde el 0,0001 hasta el 5% en peso de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en

Pd, Ru, Is, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V sobre un soporte, es decir el soporte se selecciona del grupo de zeolitas sintéticas que tienen las características de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, Beta y MCM-22.

5 En una realización preferida, el presente método comprende además pretratar la materia prima hidrocarbonada 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 la apertura de anillo y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor.

10 La unidad de extracción de compuestos aromáticos se elige del grupo del tipo de una unidad de destilación, una unidad de extracción por disolvente y un tamiz molecular, o incluso una combinación de los mismos.

15 En la realización de una unidad de extracción por disolvente, su corriente superior se lava para retirar el disolvente, devolviéndose el disolvente así recuperado a dicha unidad de extracción por disolvente y alimentándose la corriente superior así lavada a dicha unidad de craqueador a vapor. En una unidad de extracción de este tipo, la alimentación de hidrocarburo líquido se pone en contacto por primera en la etapa de extracción por disolvente con un disolvente inmiscible selectivo para la separación de compuestos aromáticos en una columna de extracción por disolvente adecuada. La temperatura de ebullición de los disolventes inmiscibles selectivos para la separación de compuestos aromáticos tiene que ser mayor que la temperatura de ebullición de los componentes que deben separarse, es decir el extracto que contiene compuestos aromáticos y naftenos. Una diferencia de temperatura preferida entre el disolvente inmiscible y el extracto está en el intervalo de 10 a 20 grados Celsius. Además, el disolvente inmiscible no tiene que descomponerse a las temperaturas aplicadas, es decir el disolvente inmiscible tiene ser estable a la temperatura a la temperatura de proceso específica. Ejemplos de disolventes son sulfolano, tetraetilenglicol o N-metilpirrolidona. 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. Para minimizar el riesgo de dañar el catalizador de hidrocrqueo en el presente proceso, se prefiere usar un disolvente que no contiene nitrógeno tal como sulfolano. Como el disolvente (incluso cuando contiene cantidades significativas de hidrocarburos disueltos) tiene una densidad mayor que la especie de hidrocarburo, tiende a separarse a la base de la columna de extracción y se retira de la misma. Este "disolvente rico" (es decir disolvente que contiene hidrocarburos disueltos) contiene especies aromáticas que estaban presentes en el líquido de alimentación así como otras especies que son algo solubles en el disolvente, tales como parafinas ligeras, especies nafténicas así como algunas de las especies de organoazufre presentes en la alimentación. Con las tecnologías convencionales, la presencia de las especies hidrocarbonadas no aromáticas provoca una dificultad que requiere que estas especies se separen del "disolvente rico" en una columna de destilación (junto con algunos de los compuestos aromáticos con un punto de ebullición menor) y se devuelvan a la columna de extracción por disolvente. Para garantizar que la corriente de producto aromático está esencialmente libre de contaminantes de compuestos no aromáticos, es necesario gastar cantidades significativas de energía en la eliminación por separación incluso de trazas menores de estas especies del disolvente.

40 Según una realización preferida, los productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor se separan en una corriente superior, que comprende alcanos C2-C6, una corriente central, que comprende olefinas C2, olefinas C3 y olefinas C4, y una primera corriente inferior, que comprende hidrocarburos C9+, y una segunda corriente inferior que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos.

45 El presente proceso comprende además devolver dicha corriente superior a dicha unidad de craqueo a vapor.

50 En una realización preferida de la presente invención, la segunda corriente inferior se alimenta a dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC). También se prefiere alimentar la primera corriente inferior que contiene predominantemente aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD) a dicha área de reacción para la apertura de anillo. Según otra realización, la corriente inferior de productos de reacción de dicha unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) se separa en una fracción rica en BTX y en una fracción pesada.

55 La corriente superior de la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) se alimenta preferiblemente a una unidad de deshidrogenación, especialmente la fracción C3-C4 de la misma. Además también se prefiere alimentar dicha corriente superior del área de reacción para la apertura de anillo a una unidad de deshidrogenación, especialmente la fracción C3-C4 de la misma.

60 Según la presente invención, las fracciones ricas en LPG pueden enviarse por tanto o bien a la unidad de craqueador a vapor y/o bien a la unidad de deshidrogenación. Esto proporciona un alto nivel de flexibilidad y diversidad de productos. La corriente superior del área de reacción para la apertura de anillo y la corriente de gas superior de la unidad de hidrocrqueador de gasolina (GHC) pueden indicarse como fracciones ricas en LPG.

65 Los procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores, tales como propano y butanos, se describen como un proceso de deshidrogenación de alcanos inferiores. El término "unidad de deshidrogenación de propano" 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.

El presente proceso comprende además recuperar una corriente rica en compuestos monoaromáticos de dicha materia prima hidrocarbonada de la etapa (a) y alimentar la corriente así recuperada a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC), y recuperar una corriente rica en compuestos monoaromáticos de dicha corriente inferior de dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos y alimentar la corriente así recuperada a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).

Desde una perspectiva de consumo 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 hidrocrackeador de gasolina (GHC) y/o dicha área de reacción para la apertura de anillo, especialmente para recuperar hidrógeno de dicha unidad de deshidrogenación y alimentar el hidrógeno así recuperado a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) y/o dicha área de reacción para la apertura de anillo.

Los ejemplos de materia prima hidrocarbonada preferida que debe alimentarse a dicha área de reacción para la apertura de anillo se eligen del grupo de gasóleo, gasóleo de vacío (VGO), nafta y nafta pretratada, o una combinación de los mismos.

Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha área de reacción para la apertura de anillo se han mencionado anteriormente.

Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) comprenden 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, 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.

Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de craqueo a vapor se comentarán a continuación en el presente documento.

Los ejemplos de materia prima que debe enviarse directamente a dicha unidad de craqueo a vapor preferidos en el presente proceso comprenden una materia prima hidrocarbonada no tratada en una serie de área(s) de reacción para la apertura de anillo y unidad(es) de hidrocrackeador de gasolina (GHC)

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

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.

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.

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.

El término "gases producidos mediante 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 gaseosa 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 refinación 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.

El término "hidrocarburos aromáticos" o "compuestos aromáticos" se conoce muy ampliamente en la técnica. Por consiguiente, el término "hidrocarburo aromático" se refiere a un 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.

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.

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 hidrocrackeador" o "hidrocrackeador" se refiere a una unidad de refinación en la que se realiza un proceso de hidrocrackeo, 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 hidrocrackeo 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 hidrocrackeo 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 hidrocrackeo 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 hidrocrackeo de gasolina" o "GHC" se refiere a una unidad de refinación para realizar un proceso de hidrocrackeo adecuado para convertir una alimentación de hidrocarburo compleja que es relativamente rica en compuestos hidrocarbonados aromáticos - tal como destilado ligero derivado de unidad de refinación que incluye, pero sin limitarse a, gasolina de reformado, gasolina FCC y

gasolina de pirólisis - 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 hidrocarburo 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. 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 el 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 del 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.

El hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburo 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.

El hidrocrqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburo se realiza a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) 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 baja, 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 más 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 del 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 la 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 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 la 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 soportada sobre un sólido ácido tal como

alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, debe indicarse que el término “soportada sobre” tal como se usa en el presente documento incluye cualquier manera convencional que proporciona 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 realizarse dicha saturación de anillo aromático y 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, In, Mo, W y V en forma metálica o de sulfuro 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 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 parafínicas ligeras, comprendiendo por tanto la corriente que sale de la base de la columna de extracción por disolvente junto con las 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 corriente de refinado) comprende las especies parafínicas, 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 el 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 a las de especies nafténicas y especialmente 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 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, tal como reformado catalítico o craqueo catalítico fluido. Un proceso de hidrodesulfurización de este tipo se realiza en una "unidad HDS" o "hidrotratador"; véase Alfke (2007) loc. cit. Generalmente, la reacción de hidrodesulfurización 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.

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. 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 con 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 tales como bifenilo, preferiblemente no se recircula al reactor sino que puede exportarse como corriente de producto independientemente 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 la unidad de hidrodesalquilación por medio de un compresor de gas de recirculación 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 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.

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 hidrocarburo 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 a 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. 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 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 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.

5

Ejemplo

El esquema de proceso puede encontrarse en la única figura. Una materia prima hidrocarbonada 29 se alimenta a un área de reacción para la apertura de anillo 4 y sus productos de reacción, que se generan a partir de dicha área de reacción, se separan en una corriente superior 9 y una corriente lateral 13. La corriente lateral 13 se alimenta a una unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5, en la que los productos de reacción de dicha unidad de GHC 5 se separan en una corriente de gas superior 33, que comprende componentes ligeros tales como parafinas C2-C4, hidrógeno y metano, y una corriente 15 que comprende predominantemente compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos. La corriente de gas superior 33 de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 se alimenta como materia prima 8 a una unidad de craqueador a vapor 1.

En una realización preferida, la materia prima hidrocarbonada 7 puede dividirse en una alimentación 28 y una alimentación 12, en la que la alimentación 28 se trata previamente en una unidad de extracción de compuestos aromáticos 3. Desde la unidad de extracción de compuestos aromáticos 3 su corriente inferior 34 se alimenta a dicha área de reacción para la apertura de anillo 4 y su corriente superior 26 se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor 1. La unidad de extracción de compuestos aromáticos 3 se elige del grupo del tipo de una unidad de destilación, una unidad de extracción por disolvente y un tamiz molecular, o incluso una combinación de los mismos. Por ejemplo la nafta ligera 6 es una materia prima que se envía directamente a la unidad de craqueador a vapor 1.

En una realización preferida, las parafinas C2-C4 se separan de dicha corriente de gas superior 33, y las parafinas C2-C4 así separadas se envían a la sección de horno de unidad de craqueador a vapor 1. En otra realización preferida, las parafinas C2-C4 se separan en corrientes individuales, comprendiendo predominantemente cada corriente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, y cada corriente individual se alimenta a una sección de horno específica de unidad de craqueador a vapor 1. Una separación de este tipo de parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior 33 se lleva a cabo mediante destilación criogénica o extracción por disolvente.

Los productos de reacción 18 de dicha unidad de craqueo a vapor 1 se separan en el separador 2 en una corriente superior 17, que comprende alcanos C2-C6, una corriente central 14, que contiene olefinas C2, olefinas C3 y olefinas C4, y una primera corriente inferior 19 que comprende hidrocarburos C9+, y una segunda corriente inferior 10 que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos. La segunda corriente inferior 10 comprende gas de pirólisis. También pueden recuperarse hidrógeno y metano del separador 2 y reutilizarse en otra parte. La corriente superior 17 se devuelve a dicha unidad de craqueo a vapor 1. La segunda corriente inferior 10 se alimenta a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5. La primera corriente inferior 19 que contiene predominantemente aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD) se alimenta a dicha área de reacción para la apertura de anillo 4.

En una realización preferida, la corriente 15 de dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 se separa adicionalmente en una fracción rica en BTX y en una fracción pesada (no mostrada). La corriente superior 33 de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 se divide en una corriente 8 y una corriente 20, alimentándose la corriente 20 a una unidad de deshidrogenación 23. Tal como se mencionó anteriormente, se prefiere enviar solo la fracción C3-C4 de la corriente superior 33 a la unidad de deshidrogenación 23. La corriente superior 9 del área de reacción para la apertura de anillo 4 también puede alimentarse a la unidad de deshidrogenación 23 y/o a la unidad de craqueador a vapor 1. Y para esta corriente 9 también se prefiere enviar solo la fracción C3-C4 de la corriente 9 a la unidad de deshidrogenación 23. Según una realización preferida, las fracciones C3-C4 se recuperan tanto de la corriente 9 como de la corriente 33 en una única unidad de proceso y estas fracciones C3-C4 se envían a la unidad de deshidrogenación 23. Esto significa que tras el procesamiento adecuado se eliminan el hidrógeno y el metano de la corriente 9 y la corriente 33 antes de enviar la corriente 20 a la unidad de deshidrogenación 23.

En una realización preferida, una corriente 25 rica en compuestos monoaromáticos se recupera de dicha materia prima hidrocarbonada 24 y la corriente 25 así recuperada se alimenta directamente a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5. La parte restante 32 de materia prima 24 se envía a un área de reacción para la apertura de anillo 4.

Puede recuperarse hidrógeno 27 de los productos de reacción 18 de dicha unidad de craqueo a vapor 1 y el hidrógeno 27 así recuperado puede enviarse a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 y/o dicha área de reacción para la apertura de anillo 4 por medio de la línea 22 y la línea 31, respectivamente. En otra realización, también es posible recuperar hidrógeno 21 de dicha unidad de deshidrogenación 23 y el hidrógeno 21 así recuperado puede enviarse a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 y/o dicha área de reacción para la apertura de anillo 4.

65

Según el esquema de proceso de la figura, la materia prima 7 puede dividirse en una materia prima 28 y una materia prima 12, no sometiéndose la materia prima 12 a una extracción en la unidad de extracción de compuestos aromáticos 3. La materia prima 12 puede mezclarse con otros tipos de materia prima 29, si es apropiado, y la materia prima combinada 16, tras mezclarse, si es necesario, con la corriente inferior 34 de la unidad 3, se indica ahora como el número de referencia 24. En una realización preferida, los compuestos monoaromáticos 25 se separan de la materia prima 24 en la unidad 30 y la corriente 32 así obtenida se alimenta a la unidad 4.

El ejemplo dado a conocer en el presente documento hace una distinción entre varios casos.

10 Según el caso 1, se envía queroseno como materia prima directamente a la unidad de craqueador a vapor (ejemplo comparativo).

15 Según el caso 2 (ejemplo según la invención), se envía queroseno como materia prima a un área de reacción para la apertura de anillo y la corriente lateral de la misma se envía a una unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC), craqueándose a vapor la fracción de LPG del GHC.

20 Según el caso 3 (ejemplo según la invención), en primer lugar se trata previamente queroseno como materia prima en una unidad de extracción de compuestos aromáticos, enviándose la fracción de parafinas a una unidad de craqueador a vapor y enviándose la fracción de naftenos y compuestos aromáticos a un área de reacción para la apertura de anillo y la corriente lateral de la misma se envía a una unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC), craqueándose a vapor la fracción de LPG del GHC.

25 El caso 4 (ejemplo según la presente invención) es similar al caso 2, pero la materia prima en el caso 4 es ahora LVGO.

Las características de queroseno y LVGO pueden encontrarse en la tabla 1.

Tabla 1: Características de queroseno y LVGO

		Queroseno	LVGO
n-Parafinas	% en peso	23,7	18,3
i-Parafinas	% en peso	17,9	13,8
Naftenos	% en peso	37,4	35,8
Compuestos aromáticos	% en peso	21,0	32,0
Densidad 60F	kg/l	0,810	0,913
IBP	°C	174	306
BP10	°C	196	345
BP30	°C	206	367
BP50	°C	216	384
BP70	°C	226	404
BP90	°C	242	441
FBP	°C	266	493

30 Las condiciones de la unidad de craqueador a vapor son tal como sigue: hornos de etano y propano: temperatura de salida de bobina = 845°C, relación de vapor-petróleo = 0,37, hornos C4: temperatura de salida de bobina = 820°C, relación de vapor-petróleo = 0,37, hornos de líquido: temperatura de salida de bobina = 820°C, relación de vapor-petróleo = 0,37.

35 La tabla 2 muestra el programa de producto de límite de batería (% en peso de materia prima).

Tabla 2: Programa de producto de límite de batería (% en peso de materia prima)

PROGRAMA DE PRODUCTO DE LÍMITE DE BATERÍA	CASO 1 QUEROSENO para SC	CASO 2 QUEROSENO PARA APERTURA DE ANILLO PARCIAL + GHC + SC	CASO 3 QUEROSENO PARA DEARO., parafinas para SC, arom.+naftenos para PARO-GHC	CASO 4 LVGO PARA APERTURA DE ANILLO PARCIAL + GHC + SC
Producción de H2 (SC)	0,6	2,5	1,6	2,5
Consumo de H2 (P-ARO + GHC)	0	3,5	2,1	4,5
CH4	14,4	18,6	15,8	18,9
ETILENO	29,0	47,7	42,6	48,6
PROPILENO	15,1	12,4	15,4	12,6
BUTADIENO	4,9	2,4	4,1	2,5
ISO-BUTENO	2,0	0,5	0,9	0,5
BENCENO	7,9	5,4	7,2	5,0

ES 2 671 994 T3

CORTE DE TX	4,0	6,4	7,1	5,6
ESTIRENO	1,6	3,0	3,2	2,6
OTROS C7-C8	2,3	0,3	0,6	0,3
ALIMENTACIÓN DE RESINA C9	4,8	0,1	0,2	0,1
CD	1,6	0,0	0,2	0,0
CBO	11,6	0,5	1,0	0,6
% DE PRODUCTOS QUÍMICOS DE ALTO VALOR	66,8	78,1	81,1	77,7

Para cada caso se calculó el equilibrio de hidrógeno. Para el caso 1, el equilibrio de H₂ es + 0,6%, para el caso 2 el equilibrio de H₂ es - 1,0%, para el caso 3 el equilibrio de H₂ es - 0,5%, y para el caso 4 el equilibrio de H₂ es - 2,0%, respectivamente.

5 Los datos presentados anteriormente muestran que la presencia de un área de reacción para la apertura de anillo y hidrocrackeo de gasolina (GHC) del diésel convierte compuestos aromáticos en BTX y LPG y convierte naftenos en LPG. El producto de craqueador a vapor de este LPG contiene rendimientos de olefinas aumentados (etileno y propileno), un rendimiento de CH₄ aumentada y un rendimiento de C₉₊ disminuido (en comparación con craqueo a vapor de diésel directamente como en el caso 1). Los presentes inventores encontraron que este efecto también es aplicable a LVGO y HVGO. Debe indicarse que un área de reacción para la apertura de anillo requiere H₂ adicional, es decir un equilibrio de hidrógeno negativo para los casos 2, 3 y 4. Además, cuando se aplican las opciones de deshidrogenación de propano (PDH)/deshidrogenación de butano (BDH) puede conseguirse un equilibrio de hidrógeno positivo. Además, el aumento en el etileno es también muy destacable en el método según la presente invención.

10

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada, que comprende las siguientes etapas de:
- 5 (a) alimentar una materia prima hidrocarbonada a un área de reacción para la apertura de anillo, siendo las condiciones de proceso en dicha área de reacción para la apertura de anillo una temperatura de desde 300°C hasta 500°C y una presión de desde 2 hasta 10 MPa junto con desde 100 hasta 300 kg de hidrógeno por 1.000 kg de materia prima sobre un catalizador de hidrogenación aromático, comprendiendo dicho catalizador de hidrogenación aromático desde el 0,0001 hasta el 5% en peso de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo, 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 sobre un catalizador de escisión de anillo, comprendiendo dicho catalizador de escisión de anillo desde el 0,0001 hasta el 5% en peso de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Pd, Ru, 10 Is, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V sobre un soporte seleccionado del grupo de zeolitas sintéticas que tienen las características de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, Beta y MCM-22;
- 15 (b) separar productos de reacción, que se generan a partir de dicha área de reacción, en una corriente superior y una corriente lateral;
- 20 (c) alimentar la corriente lateral de (b) a una unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) que funciona a un intervalo de temperatura de 300-580°C, una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-10 h⁻¹ y un intervalo de presión de 0,3-5 MPa,
- 25 haciéndose funcionar dicha unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) a una temperatura mayor que dicha área de reacción de apertura de anillo, y haciéndose funcionar dicha unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) a una presión menor que dicha área de reacción de apertura de anillo,
- 30 (d) separar productos de reacción de dicho GHC de la etapa (c) en una corriente de gas superior, que comprende parafinas C2-C4, hidrógeno y metano, y una corriente que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos,
- 35 (e) alimentar la corriente de gas superior de la unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) a una unidad de craqueador a vapor.
- 2.- El proceso según la reivindicación 1, que comprende además pretratar la materia prima hidrocarbonada 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 la apertura de anillo y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 40 3.- El proceso según la reivindicación 2, en el que dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos es del tipo de una unidad de destilación.
- 45 4.- El proceso según la reivindicación 2, en el que dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos es del tipo de una unidad de extracción por disolvente.
- 5.- El proceso según la reivindicación 2, en el que dicha unidad de extracción de compuestos aromáticos es del tipo de un tamiz molecular.
- 50 6.- El proceso según la reivindicación 4, en el que en dicha unidad de extracción por 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 por disolvente y alimentándose la corriente superior así lavada a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 55 7.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende además separar parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior, y alimentar dichas parafinas C2-C4 así separadas a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor.
- 60 8.- El proceso según la reivindicación 7, que comprende además 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.
- 9.- El proceso según una cualquiera o más de las reivindicaciones 7-8, en el que la separación de dichas parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior se lleva a cabo mediante destilación criogénica o extracción por disolvente.
- 65 10.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que 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 olefinas C2, olefinas C3 y olefinas C4, y una primera corriente inferior, que comprende hidrocarburos C9+, y una segunda corriente inferior que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos.

- 5 11.- El proceso según la reivindicación 10, que comprende además devolver dicha corriente superior a dicha unidad de craqueo a vapor.
- 12.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, que comprende además alimentar dicha segunda corriente inferior a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).
- 10 13.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, que comprende además alimentar dicha primera corriente inferior que contiene predominantemente aceite negro de carbono (CBO) y destilados craqueados (CD) a dicha área de reacción para la apertura de anillo.
- 15 14.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende además separar dicha corriente que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos en una fracción rica en BTX y en una fracción pesada.
- 20 15.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende además alimentar la fracción C3-C4 de dicha corriente superior de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) a una unidad de deshidrogenación.
- 25 16.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, que comprende además alimentar dicha corriente superior del área de reacción para la apertura de anillo a una unidad de deshidrogenación, especialmente la fracción C3-C4 de dicha corriente superior.
- 30 17.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, que comprende además recuperar una corriente rica en compuestos monoaromáticos de dicha materia prima hidrocarbonada de la etapa (a) antes de entrar en el área de reacción para la apertura de anillo y alimentar la corriente así recuperada a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).
- 35 18.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, 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) y/o dicha área de reacción para la apertura de anillo.
- 40 19.- El proceso según la reivindicación 16, que comprende además recuperar hidrógeno de dicha unidad de deshidrogenación y alimentar el hidrógeno así recuperado a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) y/o dicha área de reacción para la apertura de anillo.
- 45 20.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en el que dicha materia prima hidrocarbonada para dicha área de reacción para la apertura de anillo se elige del grupo de gasóleo, gasóleo de vacío (VGO), nafta y nafta pretratada, o una combinación de los mismos.
- 50 21.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en el que las condiciones de proceso 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 600-3000 kPa manométricos, preferiblemente a una presión de 1000-2000 kPa manométricos, lo más preferiblemente a una presión de 1200-1600 kPa manométricos, una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,2-6 h⁻¹, preferiblemente de 0,4-2 h⁻¹.
- 55 22.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-21, en el que las condiciones de proceso en dicha unidad de craqueo a vapor incluyen una temperatura de reacción de 750-900°C, un tiempo de residencia de 50-1000 milisegundos y una presión de atmosférica hasta 175 kPa manométricos.
- 60 23.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en el que dicha corriente que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos obtenida en la etapa (d) no se recircula a ninguna de dicha área de reacción para la apertura de anillo y dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).
- 24.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en el que en la etapa (e) la corriente de gas superior de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) se alimenta directamente a la sección de horno de dicha unidad de craqueador a vapor.

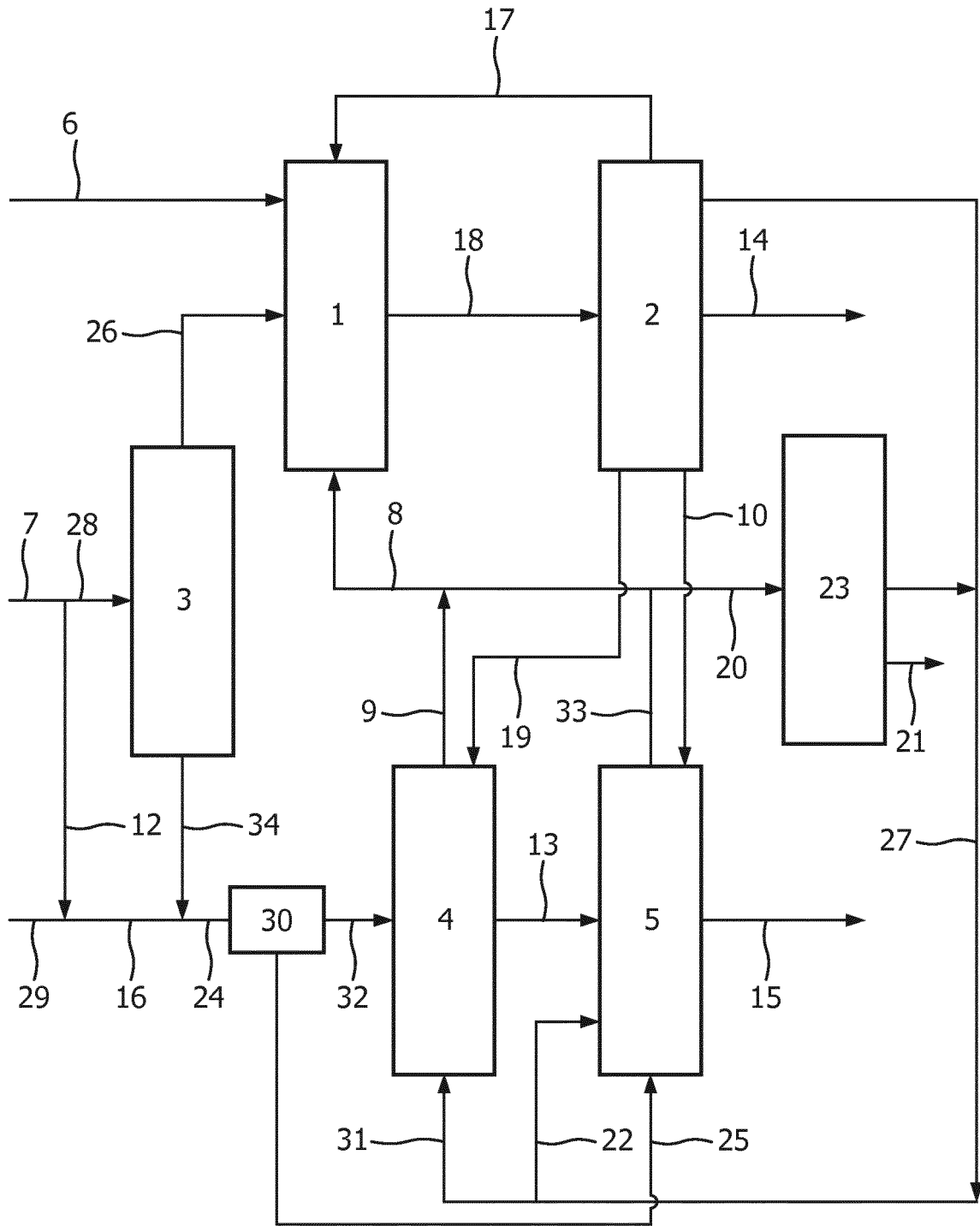


FIG. 1