

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 476**

51 Int. Cl.:

C10G 69/00 (2006.01)

C10G 69/04 (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/EP2014/063850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14735910 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3017027**

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 13174765

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

20.09.2018

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 y

HOUSMANS, THOMAS HUBERTUS MARIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 682 476 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 corrientes con contenido en compuestos aromáticos superiores más pesados (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 producirán 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 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.

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.

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, incluyendo tubos con sección de convección y radiación, 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, suciedad y/o 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 limita 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 a vapor.

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

El documento US2006287561 se refiere a un proceso para aumentar la producción de hidrocarburos de olefina ligera C2-C4 integrando un proceso para producir una mezcla de hidrocarburos aromáticos y gas de petróleo licuado (LPG) a partir de una mezcla de hidrocarburos y un proceso para producir una materia prima hidrocarbonada que puede usarse como materia prima en el proceso anterior. El documento US2006287561 enseña alimentar una materia prima hidrocarbonada a un horno de pirólisis para llevar a cabo una reacción de pirólisis y separar los productos de reacción, que se generan a partir de la reacción de pirólisis, en una corriente que contiene hidrógeno e hidrocarburos C4 o inferiores, y una corriente que contiene hidrocarburos C5+, a través de un proceso de compresión y de fraccionamiento, en el que la corriente superior de un hidrocrackeador se alimenta a la unidad de compresión y de fraccionamiento del proceso de pirólisis, recirculándose de ese modo.

El documento US2007090018 se refiere a un método de preparación de olefinas a partir de un crudo o una fracción de crudo que contiene residuos, en el que un efluente de hidroprocesamiento que contiene una fracción de residuo en el mismo se usa como alimentación de craqueador a vapor, especialmente un proceso que integra la hidrogenación de un material que contiene residuos con craqueo a vapor para obtener un producto de olefinas.

El documento US 3.842.138 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 hidrocrackeo 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 craqueo catalítico de fracciones de hidrocarburos ligeros, tal como nafta, es una tecnología conocida en un contexto de refinería. Como tal, el proceso tiene como objetivo producir olefinas ligeras (particularmente propileno) y tiene un producto sin convertir/líquido (nafta FCC y más pesada) que normalmente iría a la reserva de combustible a menudo tras un tratamiento adicional. Un aspecto de usar esta tecnología en un complejo petroquímico es la ausencia de (deseo por) una salida de este tipo para este material y su baja calidad debido a la presencia de especies aromáticas insaturadas y/o superiores (sustituidas) distintas de BTX (por ejemplo naftaleno).

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

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.

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 rendimiento mejorado de compuestos aromáticos.

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de olefinas ligeras y compuestos aromáticos a partir de una materia prima hidrocarbonada, que comprende las etapas de la reivindicación 1.

Basándose en estas etapas pueden alcanzarse uno o más de los objetos. Los presentes inventores encontraron que combinando la tecnología GHC con un reactor FCC de este tipo puede valorizarse adicionalmente de manera directa el producto líquido para dar compuestos aromáticos ligeros (BTX) y LPG de alimentación de craqueador a vapor de

alto valor. Además, se obtiene sinergia con o una mejora con respecto a la tecnología existente ya que las especies nafténicas se convertirán en BTX, lo que no es el caso en, por ejemplo, la valorización en hidrocraqueador del producto líquido. Se obtiene directamente un producto de BTX de alta pureza. Las cadenas laterales más largas en los compuestos aromáticos se valorizarán a olefinas ligeras (es decir en vez de tener compuestos monoaromáticos con un mayor número de carbonos, estos componentes básicamente se dividen/convierten en LPG y BTX de alimentación de craqueador de alto valor).

Una ventaja del proceso según la presente invención con respecto al craqueo a vapor tradicional es que se consigue un mayor rendimiento de etileno y propileno y BTX, es decir una mayor eficiencia de carbono/producción de productos químicos de alto valor. Además, los valores de la relación P/E típicos para este tipo de FCC están aproximadamente a rendimientos de propileno y etileno iguales (un valor de 1) y esto permite trabajar fuera de la relación P/E de craqueador a vapor típica impuesta normalmente.

Además, las presentes vías de procesamiento de nafta en paralelo a través de tanto hornos de craqueo a vapor como tecnología FCC permite un control mucho mejor sobre la relación P/E sin afectar negativamente a los beneficios de coproductos. El control puede ser a través de la distribución de la alimentación por estas dos vías y/o la combinación de alimentaciones y un mayor grado de libertad/optimización en las oportunidades de adquisición de alimentación ya que pueden evitarse de manera más eficiente cuellos de botella. Esto permite cumplir los cuellos de botella de C2 y C3 simultáneamente en cualquier momento para maximizar el beneficio.

Los presentes inventores encontraron que un proceso de FCC es más flexible para tales componentes difíciles de evaporar/depositar (a costa de algo de formación de coque sobre el catalizador; que puede soportar esto debido a la regeneración continua). Esto da como resultado una ventana de funcionamiento aumentada para un tipo de alimentaciones de colas pesadas (condensados de gas y nafta contaminada) ya que el proceso FCC es más flexible para componentes de alto punto de ebullición que dan como resultado deposición debido a una evaporación demasiado tardía o la incapacidad para evaporarse en comparación con un horno de craqueo a vapor. Los componentes pesados o bien se convertirán en coque formado sobre el catalizador (con regeneración continua, por tanto no es un problema tan grande) o bien se valorizarán a componentes más ligeros (que pueden someterse a craqueo).

Según la presente invención, una limitación de este tipo craqueo a vapor puede evitarse teniendo un separador para separar la nafta y/o condensado de gas pesado y corrientes similares (incluyendo gasóleos, nafta/condensado de gas contaminado con crudo, etcétera) en una nafta ligera que puede someterse a craqueo y una nafta más pesada inferior o un producto inferior de nafta/gasóleo de colas pesadas que se envía al FCC. El punto de corte para el separador permite controlar la carga y la flexibilidad de alimentación para las dos vías de procesamiento diferentes. El producto líquido de la unidad de FCC se envía preferiblemente a la unidad de valorización de GHC. En la presente invención, el BTX se produce in la unidad de GHC y el LPG producido se envía al craqueador a vapor para dar altos rendimientos de olefina. En esencia, el presente separador permite producir una alimentación específica para la unidad de FCC y maximiza la flexibilidad de alimentación procesando la parte más difícil de la alimentación en la unidad de FCC y el resto del material equilibrado en el craqueador a vapor o FCC para una producción de etileno y propileno óptima. Al mismo tiempo, alimentaciones más pesadas que las sometidas normalmente a craqueo a vapor también pueden alimentarse directamente a la unidad de FCC. Basándose en el presente proceso, también se espera que el rendimiento total de olefinas ligeras (etileno y propileno) sea mayor en comparación con el craqueo a vapor tradicional. Dependiendo de la composición de la alimentación, el FCC variará entre por ejemplo la unidad ACO (Advanced Catalytic Olefins), un proceso para posibilitar una producción de propileno aumentada a partir de alimentaciones parafínicas y una unidad de FCC más tradicional para la valorización de residuos.

El proceso según la invención comprende además pretratar la materia prima hidrocarbonada en una unidad de destilación, unidad de destilación desde la que su corriente inferior se alimenta a dicha unidad de FCC y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor. Se prefiere especialmente una destilación de este tipo cuando se usan tipos específicos de alimentaciones que comprenden componentes que no pueden someterse directamente a craqueo a vapor sin romper adicionalmente la estructura molecular. Por tanto, en una realización que usa una columna de destilación es posible enviar la corriente inferior desde la columna de destilación directamente a la unidad de FCC, o mezclar la corriente inferior con otro tipo de materia primera en primer lugar y entonces enviar la mezcla así obtenida a la unidad de FCC.

Tal como se mencionó anteriormente, en el hidrocraqueador de gasolina (GHC) se produce una corriente de gas superior, corriente de gas superior que tiene un alto contenido de parafinas C2-C4. Esta corriente de gas superior se envía a una unidad de craqueo a vapor. Según la invención, las parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior que procede de la unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) se separan en primer lugar y entonces las parafinas C2-C4 así separadas de la corriente de gas superior se alimentan a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor.

Según otra realización preferida, las parafinas C2-C4 se separan en corrientes individuales, comprendiendo cada corriente predominantemente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente. Estas corrientes

individuales que pueden calificarse como corrientes que tienen un contenido de alta pureza de parafina específica, se alimentan a una sección de horno específica de dicha unidad de craqueador a vapor.

5 La presente invención comprende además la separación de productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor en una corriente superior, que contiene hidrógeno, metano y etano, una corriente central, que contiene C2=, C3= y 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.

10 Por motivos económicos y técnicos, se prefiere devolver no solo dicha corriente superior a dicha unidad de craqueo a vapor, sino los alcanos C3+ también.

Según una realización preferida, el presente método comprende además alimentar dicha segunda corriente inferior a dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC).

15 También se prefiere alimentar dicha primera corriente inferior a dicha unidad de FCC, preferiblemente combinando en primer lugar dicha primera corriente inferior con una materia prima de tipo donador de hidrógeno y alimentar entonces los materiales así combinados a dicha unidad de FCC. La primera corriente inferior, que comprende hidrocarburos C9+, puede calificarse como material deficiente en hidrógeno, así que se prefiere añadir un material de tipo donador de hidrógeno antes de alimentar la primera corriente inferior a la unidad de FCC. Ejemplos de la materia prima de tipo donador de hidrógeno son hidrógeno o una materia prima ligera, tal como nafta, o una combinación de los mismos.

25 El proceso comprende además separar la corriente inferior de productos de reacción de dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) en una fracción rica en BTX y en una fracción de aceite de ciclo pesado (HCO), comprendiendo además el presente proceso combinar una o más de las corrientes elegidas del grupo de la primera corriente inferior de la unidad de FCC, la fracción de aceite de ciclo pesado (HCO) y la corriente inferior de los productos de reacción de la unidad de craqueo a vapor.

30 Según una realización preferida, especialmente la fracción C3-C4 de dicha corriente superior de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) se alimenta a una unidad de deshidrogenación. Una fracción C3-C4 de este tipo puede ser corrientes C3 y corrientes C4 independientes, pero también corrientes C3 y C4 combinadas. Los procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores, tales como propano y butano, 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 combinar la corriente superior de la unidad de FCC con la corriente de productos de reacción de la unidad de craqueo a vapor.

40 Ejemplos de materias primas hidrocarbonadas preferidas a la unidad de FCC se eligen del grupo de nafta, queroseno, diésel, gasóleo atmosférico (AGO), condensados de gas, ceras, nafta contaminada con crudo, gasóleo de vacío (VGO), residuo de vacío, residuo atmosférico, nafta pretratada, o una combinación de los mismos.

45 Las condiciones de proceso que prevalecen en la unidad de FCC pueden encontrarse en las reivindicaciones. Las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) son 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 pueden encontrarse en las reivindicaciones.

50 Ejemplos de materias primas que pueden procesarse directamente en la unidad de craqueo a vapor son nafta y condensados de gas.

55 En el presente documento se da a conocer el uso de una fracción ligera gaseosa de una materia prima hidrocarbonada sometida a hidrocrackeo y de FCC de múltiples fases como materia prima para una unidad de craqueo a vapor.

60 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 usado como alimentación para el proceso de la presente invención 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 en el proceso de la presente invención es un crudo ligero que tiene una gravedad API de más de 30° API. Lo más preferiblemente, el crudo usado en el proceso

de la presente invención 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 refinería de petróleo; véase Alfke *et al.* (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. A este respecto, debe indicarse que puede haber solapamiento entre las diferentes fracciones de destilación de crudo debido a la mezcla compleja de los compuestos hidrocarbonados comprendidos en el crudo y los límites técnicos al proceso de destilación de crudo. Preferiblemente, el término “nafta” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-200°C, más preferiblemente de aproximadamente 30-190°C. Preferiblemente, la nafta ligera es la fracción que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-100°C, más preferiblemente de aproximadamente 30-90°C. La nafta pesada tiene preferiblemente un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 80-200°C, más preferiblemente de aproximadamente 90-190°C. Preferiblemente, el término “queroseno” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180-270°C, más preferiblemente de aproximadamente 190-260°C. Preferiblemente, el término “gasóleo” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 250-360°C, más preferiblemente de aproximadamente 260-350°C. Preferiblemente, el término “residuo” tal como se usa en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de crudo que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 340°C, más preferiblemente de más de aproximadamente 350°C.

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

Preferiblemente, el destilado pesado derivado de unidad de refinería es el destilado de hidrocarburo obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 340°C, más preferiblemente de más de aproximadamente 350°C. El “destilado pesado” es relativamente rico en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados.

5 El término “hidrocarburos aromáticos” o “compuestos aromáticos” se conoce muy ampliamente en la técnica. Por consiguiente, el término “hidrocarburo aromático” se refiere 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.

10 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.

15 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.

20 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.

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

30 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 tienen 5 o más átomos de carbono. Por consiguiente, el término “alcanos C5+” se refiere a alcanos que tienen 5 o más átomos de carbono.

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

40 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 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.

45 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 saturados 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.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de hidrocraqueo de gasolina” o “GHC” 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 aromáticos - tal como destilado ligero derivado de unidad de refinería 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. En el presente documento se dan a conocer condiciones de hidrocrqueo de gasolina que 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, fuera del alcance de la invención están condiciones de hidrocrqueo de gasolina que 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. Fuera del alcance de la invención están condiciones de hidrocrqueo de gasolina que 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. Fuera del alcance de la invención están condiciones de hidrocrqueo de gasolina que 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.

Tal como se usa en el presente documento, el término “unidad de craqueador catalítico de fluido” o “unidad de FCC” se refiere a una unidad de refinería para convertir fracciones de hidrocarburos de alto peso molecular, de alto punto de ebullición, de crudos de petróleo en fracciones de hidrocarburos de menor punto de ebullición y gases olefínicos. En una unidad de FCC, el craqueo tiene lugar usando generalmente un catalizador a base de zeolita muy activo en una tubería que pendiente hacia arriba o vertical con un tiempo de contacto breve denominada “tubería ascendente”. La alimentación precalentada se pulveriza en la base de la tubería ascendente por medio de boquillas de alimentación, donde entra en contacto con catalizador fluidizado extremadamente caliente. Las condiciones de proceso preferidas usadas para el craqueo catalítico fluido incluyen generalmente una temperatura de 425-700°C y una presión de 10-800 kPa manométricos. El catalizador caliente vaporiza la alimentación y cataliza las reacciones de craqueo que rompen los hidrocarburos de alto peso molecular en componentes más ligeros que incluyen LPG, destilado ligero y destilado central. La mezcla de catalizador/hidrocarburos fluye hacia arriba a través de la tubería ascendente durante unos pocos segundos, y entonces se separa la mezcla por medio de ciclones. Los hidrocarburos libres de catalizador se dirigen a un fraccionador principal (un componente de la unidad de FCC para la separación en gas combustible, LPG, destilado ligero, destilado central y destilado pesado). El catalizador “gastado” se desprende de los vapores de hidrocarburos sometidos a craqueo y se envía a un separador en el que se pone en contacto con vapor para eliminar los hidrocarburos que quedan en los poros del catalizador. El catalizador “gastado” fluye entonces a un regenerador de lecho fluidizado en el que se usa aire (o en algunos casos

aire más oxígeno) que quemar el coque para restaurar la actividad del catalizador y también proporcionar el calor necesario para el siguiente ciclo de reacción, siendo el craqueo una reacción endotérmica. El catalizador “regenerado” fluye entonces a la base de la tubería ascendente, repitiendo el ciclo. El proceso de la presente invención puede comprender varias unidades de FCC que se hacen funcionar a diferentes condiciones de proceso, dependiendo de la alimentación de hidrocarburos y el programa de producto deseado. Tal como se usa en el presente documento, el término “FCC de baja intensidad” o “FCC de refinería” se refiere a un proceso de FCC que está optimizado hacia la producción de destilado ligero que es relativamente rico en compuestos aromáticos (“gasolina de FCC”). Como la mayoría de las refinerías convencionales están optimizadas hacia la producción de gasolina, puede considerarse que las condiciones de funcionamiento del proceso de FCC convencionales representan el FCC de baja intensidad. Las condiciones de proceso preferidas usadas para el FCC de refinería incluyen generalmente una temperatura de 425-570°C y una presión de 10-800 kPa manométricos. Tal como se usa en el presente documento, el término “FCC de alta intensidad” o “FCC de productos petroquímicos” se refiere a un proceso de FCC que está optimizado hacia la producción de olefinas. Los procesos de FCC de alta intensidad se conocen de la técnica anterior y se describen, entre otros, en los documentos EP 0 909 804 A2, EP 0 909 582 A1 y US 5.846.402. Las condiciones de proceso preferidas usadas para el FCC de alta intensidad incluyen generalmente una temperatura de 540-700°C y una presión de 10-800 kPa manométricos.

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 hidrosulfurización de este tipo se realiza en una “unidad HDS” o “hidrotratador”; véase Alfke (2007) loc. cit. Generalmente, la reacción de hidrosulfurización 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 de la presente invención 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 hidrodeshalquilación 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 hidrocraqueo se separa del tolueno y los xilenos antes de la hidrodeshalquilación. La ventaja de esta etapa de separación es que se aumenta la capacidad del reactor de hidrodeshalquilación. El benceno puede separarse de la corriente de BTX mediante destilación convencional.

Los procesos para la hidrodeshalquilación de mezclas de hidrocarburos que comprenden hidrocarburos aromáticos C6-C9 se conocen ampliamente en la técnica e incluyen hidrodeshalquilación térmica e hidrodeshalquilación catalítica; véase por ejemplo el documento WO 2010/102712 A2. Se prefiere la hidrodeshalquilación catalítica en el contexto de la presente invención ya que este proceso de hidrodeshalquilación tiene generalmente una mayor selectividad hacia el benceno que la hidrodeshalquilación térmica. Se emplea preferiblemente hidrodeshalquilación catalítica, seleccionándose el catalizador de hidrodeshalquilación 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 hidrodeshalquilación, también descritas en el presente documento como “condiciones de hidrodeshalquilación”, pueden determinarse fácilmente por el experto en la técnica. Las condiciones de proceso usadas para la hidrodeshalquilación 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 hidrodeshalquilación 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 hidrodeshalquilación 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 independiente y recircularse al proceso integrado como destilado central (“destilado central producido mediante hidrodeshalquilación”). La corriente de gas contiene cantidades significativas de hidrógeno, puede recircularse de vuelta a la unidad de hidrodeshalquilación por medio de un compresor de gas de recirculación o a cualquier otra unidad de refinería comprendida en el proceso de la presente invención 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 en el contexto de la presente invención. 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 muy común 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 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 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.

Ejemplo

El esquema de proceso puede encontrarse en la única figura. Una materia primera típica 20, por ejemplo condensados de gas, se envía directamente a la unidad de FCC 4. En la unidad de FCC 4, las moléculas de cadena larga de los condensados de gas se rompen en moléculas mucho más cortas poniendo en contacto la materia prima, a alta temperatura y presión moderada, con un catalizador en polvo fluidizado. Los productos de reacción, que se generan a partir de la reacción de FCC, se separan en una corriente inferior 16, una corriente central 13 y una corriente superior 9. La corriente central 13 de la unidad de FCC 4 se envía a una unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5. Los productos de reacción de dicha unidad de GHC 5 se separan en una corriente de gas superior 25 que comprende hidrógeno, metano y parafinas C2-C4, y una corriente 15 que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos, predominantemente una denominada fracción BTX y una fracción pesada 24. La corriente superior 25 de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 se envía a una unidad de craqueador a vapor 1. Tal como se muestra en la figura, la materia prima 20 puede fraccionarse en una torre de destilación 3 para obtener una corriente superior 19. La corriente superior 19 puede enviarse a la unidad de craqueador a vapor 1. Una corriente inferior 21 de la torre de destilación puede enviarse directamente a la unidad de FCC 4 como única materia prima. Sin embargo, también es posible mezclar la corriente inferior 21 con la materia prima 29 y alimentar la mezcla así obtenida como materia prima 30 a la unidad de FCC 4. En una realización específica, la materia prima 20 puede dividirse en una corriente 12 y una corriente 7, fraccionándose solo la corriente 12 en la torre de destilación 3. Una corriente 7 de este tipo se envía directamente a la unidad de FCC 4. La materia prima 29 es un tipo de alimentación que no se fraccionará en la torre de destilación 3, sino que se enviará directamente a la unidad de FCC 4.

Aunque no se muestra en la única figura, es posible separar las parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior 25 que procede de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 y alimentar dichas parafinas C2-C4 así separadas de la corriente de gas superior 25 a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor 1. Además, también es posible separar las parafinas C2-C4 en corrientes individuales, comprendiendo cada corriente predominantemente parafinas C2, parafinas C3 y parafinas C4, respectivamente, y alimentar cada corriente individual a una sección de horno específica de dicha unidad de craqueador a vapor 1. Los productos de reacción 18 de dicha unidad de craqueo a vapor 1 se separan en una sección de separación 2 en una corriente superior 17, que contiene alcanos C2-C6, una corriente central 14, que contiene olefinas C2, olefinas C3 y olefinas C4, y una primera corriente inferior 26 que comprende hidrocarburos C9+, y una segunda corriente inferior 10 que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos. La corriente superior 17 se devuelve a la unidad de craqueo a vapor 1. La segunda corriente inferior 10 se envía a la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5. La segunda corriente inferior 10 comprende gasolina de pirólisis, C5-C8. Del separador 2 también pueden recuperarse hidrógeno y metano como corrientes independientes y reutilizarse en otra parte. La primera corriente inferior 26 se envía a la unidad de FCC 4, preferiblemente combinando en primer lugar la primera corriente inferior 26 con una materia primera de tipo donador de hidrógeno y alimentar entonces los materiales así combinados a dicha unidad de FCC 4. Ejemplos de la materia prima de tipo donador de hidrógeno son el hidrógeno 28 o una materia prima ligera 7, 20, tal como nafta, o una combinación de los mismos. Tras mezclar el hidrógeno recirculado 28 de la sección de separación 2 con la primera corriente inferior 26, la corriente mezclada 22 se envía a la unidad de FCC 4. La corriente mezclada 22 puede mezclarse adicionalmente con otros tipos de materia prima, tal como corrientes 20, 29 y 21. En otra realización (no mostrada), una parte de la primera corriente inferior 26 puede enviarse a la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5.

5 La corriente superior 25 de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5 puede dividirse en dos corrientes 8 y 11, enviándose la corriente 11 a una unidad de deshidrogenación 23. La corriente 11 comprende preferiblemente alcanos C3-C4 y bajas cantidades de hidrógeno y metano. La corriente superior 9 de dicha unidad de FCC 4 puede combinarse con la corriente 18 de productos de reacción que procede de la unidad de craqueo a vapor 1 y enviarse a la sección de separación 2.

10 La primera corriente inferior 26 puede dividirse en una corriente 22 y una corriente 27, combinándose la corriente 27 con la corriente inferior 16 de la unidad de FCC 4. La corriente 16 puede combinarse adicionalmente con la corriente 24 de la unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC) 5. En otra realización (no mostrada), la corriente 16 puede recircularse a la unidad de FCC 4, en combinación con una purga.

15 El ejemplo dado a conocer en el presente documento hace una distinción entre varios casos. Los datos experimentales proporcionados en el presente documento se obtuvieron mediante modelado en diagrama de flujo en Aspen Plus. La cinética de craqueo a vapor se tuvo en cuenta rigurosamente (software para cálculos de programa de producto de craqueador a vapor).

20 Condiciones de horno de craqueador a vapor aplicadas: hornos de etano y propano: COT (temperatura de salida de bobina) = 845°C y relación de vapor-petróleo = 0,37, hornos C4 y hornos de líquido: temperatura de salida de bobina = 820°C y relación de vapor-petróleo = 0,37. Para la unidad de hidrocrackeo de gasolina se ha usado un esquema de reacción que se basa en datos experimentales. Se modeló una unidad de craqueo catalítico fluido basándose en datos de la bibliografía.

Según el caso 1, la nafta solo se procesa a través de una unidad de craqueador a vapor.

25 Según el caso 2, la nafta se envía a una cascada de una unidad de FCC y una unidad de hidrocrackeador de gasolina (GHC), enviándose la corriente gaseosa formada en la unidad de GHC a una unidad de craqueador a vapor y separándose los productos de reacción de la unidad de craqueador a vapor. La corriente superior de la unidad de FCC se envía a la sección de separación de la unidad de craqueador a vapor, y la corriente central de la unidad de FCC se envía a la unidad de GHC. Las parafinas C2-C4 se separan y se alimentan a la sección de horno de una
30 unidad de craqueador a vapor.

El esquema de flujo de proceso en el caso 3 es similar al caso 2, pero la materia prima en este caso es VGO tratado.

35 El esquema de flujo de proceso en el caso 4 es similar al caso 2, pero la materia prima se envía a un separador, es decir una torre de destilación, y su corriente inferior se usa como materia prima para la unidad de FCC y su corriente superior se envía a la unidad de craqueador a vapor.

El caso 1 es un ejemplo comparativo y el caso 2, caso 3 y caso 4 son ejemplos según la presente invención.

40 La tabla 1 muestra la materia prima para el caso 1, caso 2 y caso 4, respectivamente.

Tabla 1: Materia prima

		Casos 1 y 2	Caso 4
		Nafta	Alimentación de separador
n-Parafinas	% en peso	36,3	19,3
i-Parafinas	% en peso	27,4	14,6
Naftenos	% en peso	24,1	37,6
Compuestos aromáticos	% en peso	12,3	28,5
Densidad 60F	kg/l	0,728	0,867
IBP	°C	7,9	228,5
BP10	°C		274,1
BP30	°C		294,9
BP50	°C	120,4	315,3
BP70	°C		352,1
BP90	°C		411,2
FBP	°C	178,3	472,8

45 La tabla 2 muestra la materia prima para el caso 3.

Tabla 2: Materia prima

		Caso 3
		VGO
Análisis SARA		
Compuestos saturados	% en peso	55,5
Compuestos aromáticos	% en peso	28

Resinas	% en peso	15,7
Asfaltenos	% en peso	0,8
Densidad 60F	kg/l	0,9012
CCR	% en peso	4,7
Hidrógeno	% en peso	12,84
Azufre	% en peso	0,16
Nitrógeno	% en peso	0,25
Níquel	ppm	6,3

La tabla 3 muestra las características del vapor superior y de la corriente inferior que resultan del fraccionamiento de la materia prima enviada al separador.

5 Tabla 3: Características de la corriente superior y corriente inferior del separador

		Corriente superior del separador	Corriente inferior del separador
		Alimentación de craqueador de vapor	Alimentación de FCC
Factor de separación	% en peso	65,2	34,8
n-Parafinas	% en peso	19,9	18,3
i-Parafinas	% en peso	15,0	13,8
Naftenos	% en peso	39,2	34,8
Compuestos aromáticos	% en peso	26,0	33,1
Densidad 60F	kg/l	0,857	0,92
IBP	°C	217,6	339,3
BP10	°C	263	366,3
BP30	°C	279,1	379,1
BP50	°C	291,6	393
BP70	°C	305,5	410,6
BP90	°C	325,3	445,6
FBP	°C	350,2	495,6

El programa de producto de límite de batería (% en peso de la alimentación) para cada uno de los 1, 2, 3 y 4 puede encontrarse en la tabla 4.

10 Tabla 4: Programa de producto de límite de batería (% en peso de alimentación)

	Alimentación: nafta		Alimentación: HT-VGO	Diésel + LVGO2
	CASO 1	CASO 2	CASO 3	CASO 4
PROGRAMA DE PRODUCTO DE LÍMITE DE BATERÍA	SC	HS-FCC +GHC + SC	HS-FCC +GHC + SC	Separador
H2	1%	1%	1%	1%
CO/CO2	1%	1%	0%	0%
COQUE	0%	3%	8%	3%
CH4	16%	16%	9%	12%
ETILENO	33%	27%	22%	27%
PROPILENO	18%	35%	29%	20%
BUTADIENO	6%	0%	1%	4%
ISO-BUTENO	3%	0%	4%	3%
BENCENO	8%	2%	4%	6%
CORTE DE TX	6%	14%	9%	6%
ESTIRENO	1%	0%	0%	1%
OTROS C7-C8	1%	0%	0%	0%
ALIMENTACIÓN DE RESINA C9	1%	0%	0%	2%
CD	2%	0%	0%	2%
CBO	3%	0%	0%	9%
LCO	0%	0%	12%	4%
% DE PRODUCTOS QUÍMICOS DE ALTO VALOR	76%	79%	69%	67%

A partir de los resultados de modelado puede verse que para los casos 2, 3 y 4 las parafinas normales largas e iso-parafinas se craquean para dar LPG. Los presentes inventores encontraron además que los naftenos C7, naftenos C8 y naftenos C9 se valorizan mediante la unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) para dar tolueno y xilenos.

- 5 Además, los presentes inventores encontraron beneficios reales cuando se procesaba nafta a través de una cascada de una unidad de FCC seguida de una unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC). Los presentes inventores asumen que, debido a la deshidrogenación de los naftenos para dar compuestos aromáticos (tolueno y sileno), la cantidad de BTX puede aumentar hasta el 65% con respecto al BTX ya presente en la nafta de FCC, que podría recuperarse mediante una unidad de tratamiento de gasolina de pirólisis. Una ventaja potencial adicional del
- 10 presente método es que no es necesario condensar completamente la corriente superior 19 de la torre de destilación 3, si no se requiere para el reflujo, por tanto dando como resultado beneficios energéticos potenciales.

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 una unidad de FCC
- (b) separar productos de reacción, que se generan a partir de la reacción de FCC, en una corriente inferior, y una corriente central y una corriente superior;
- 10 (c) alimentar la corriente central de (b) a una unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC), siendo las condiciones de proceso que prevalente en dicha unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) 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;
- 15 (d) separar los productos de reacción de dicho GHC de la etapa (c) en una corriente de gas superior que comprende hidrógeno, metano y parafinas C2-C4, una corriente rica en BTX y una corriente de aceite de ciclo pesado;
- (e) separar las parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior que procede de la unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC), y alimentar solo dichas parafinas C2-C4 de dicha corriente de gas superior de la unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) directamente a la sección de horno de una unidad de craqueador a vapor;
- 20 (f) combinar la corriente inferior de FCC de (b) y la corriente de aceite de ciclo pesado de GHC de (d);
- (g) separar los productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor en una sección de separación en una corriente superior, que contiene alcanos C2-C6, una corriente central, que contiene olefinas C2, olefinas C3 y olefinas C4, una primera corriente inferior que comprende hidrocarburos C9+, y una segunda corriente inferior que comprende compuestos hidrocarbonados aromáticos y compuestos hidrocarbonados no aromáticos;
- 25 (h) combinar la corriente superior de (b) con los productos de reacción de dicha unidad de craqueo a vapor y enviar la corriente combinada a la sección de separación de (g).
- 30 2.- El proceso según la reivindicación 1, que comprende además pretratar la materia prima hidrocarbonada en una unidad de destilación, unidad de destilación de la que su corriente inferior se alimenta a dicha unidad de FCC y su corriente superior se alimenta a dicha unidad de craqueador a vapor.
- 35 3.- El proceso según la reivindicación 2, 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.
- 40 4.- El proceso según la reivindicación 1-3, que comprende además devolver dicha corriente superior a dicha unidad de craqueo a vapor.
- 5.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende además alimentar dicha segunda corriente inferior a dicha unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC).
- 45 6.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además alimentar dicha primera corriente inferior a dicha unidad de FCC, preferiblemente combinando en primer lugar dicha primera corriente inferior con una materia prima de tipo donador de hidrógeno y alimentar entonces los materiales así combinados a dicha unidad de FCC.
- 50 7.- El proceso según la reivindicación 6, en el que la materia prima de tipo donador de hidrógeno es hidrógeno o una materia prima ligera, tal como nafta, o una combinación de los mismos.
- 8.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que dicha materia prima hidrocarbonada a dicha unidad de FCC se elige del grupo de nafta, queroseno, diésel, gasóleo atmosférico (AGO), condensados de gas, ceras, nafta contaminada con crudo, gasóleo de vacío (VGO), residuo de vacío, residuo atmosférico, nafta pretratada, o una combinación de los mismos.
- 55 9.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de FCC incluyen una temperatura de 425-570°C y una presión de 10-800 kPa manométricos (baja intensidad) o una temperatura de 540-700°C y una presión de 10-800 kPa manométricos (alta intensidad).
- 60 10.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que las condiciones de proceso que prevalecen en dicha unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) 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.
- 65

11.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que las condiciones de proceso que prevalecen 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.

5 12.- El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende además no alimentar una parte de la corriente superior de la unidad de hidrocraqueador de gasolina (GHC) directamente a la sección de separación de una unidad de craqueador a vapor.

10

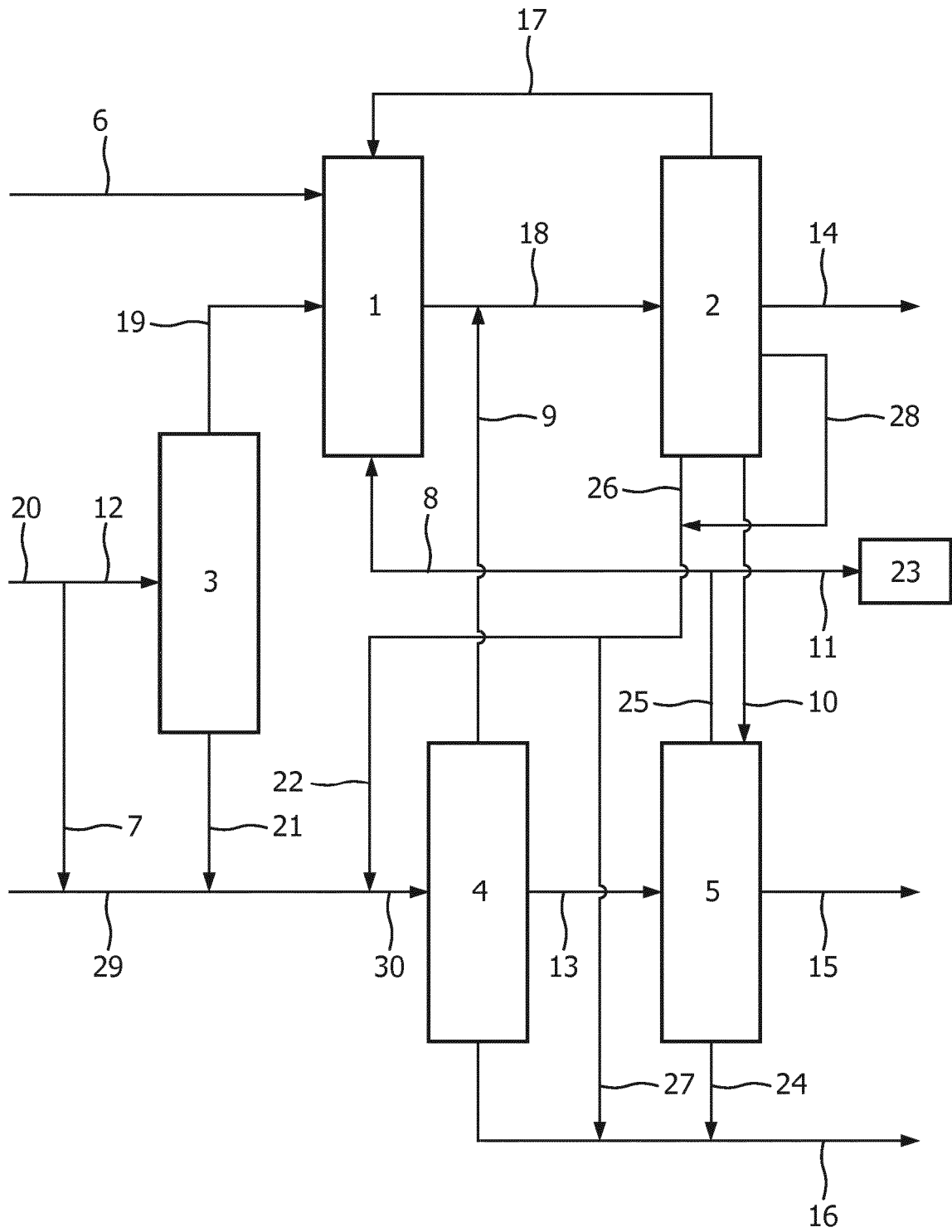


FIG. 1