(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 699 992**

(51) Int. Cl.:

C07C 2/00	(2006.01)
C07C 15/00	(2006.01)
C10G 47/18	(2006.01)
C10G 69/04	(2006.01)
C10G 69/06	(2006.01)
C10G 9/00	(2006.01)
C10G 9/36	(2006.01)
C10G 45/50	(2006.01)
C10G 45/44	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2014 PCT/EP2014/077254**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128018**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2014 E 14809652 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3110777**

(54) Título: **Proceso e instalación para la conversión de petróleo crudo en petroquímicos que tiene un rendimiento mejorado de etileno y BTX**

(30) Prioridad:

25.02.2014 EP 14156606

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2019

(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;
NARAYANASWAMY, RAVICHANDER;
RAJAGOPALAN, VIJAYANAND;
WARD, ANDREW MARK;
WILLIGENBURG VAN, JORIS;
VELASCO PELAEZ, RAUL y
SCHAERLAECKENS, EGIDIUS JACOBA MARIA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 699 992 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 e instalación para la conversión de petróleo crudo en petroquímicos que tiene un rendimiento mejorado de etileno y BTX.

La presente invención se refiere a un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden destilación de petróleo crudo, hidrocraqueo, aromatización y síntesis de olefinas. Además, la presente invención se refiere a una instalación de proceso para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden una unidad de destilación de crudo, un hidrocraqueador, una unidad de aromatización y una unidad para la síntesis de olefinas.

Se ha descrito previamente que una refinería de petróleo crudo puede integrarse con plantas químicas aguas abajo como, por ejemplo, una unidad de craqueo a vapor de pirólisis con el fin de aumentar la producción de químicos de alto valor a costa de la producción de combustibles.

El documento US 3,702,292 describe una disposición de refinería de petróleo crudo integrada para producir combustible y productos químicos, la cual implica medios de destilación de petróleo crudo, medios de hidrocraqueo, medios de coquización retardada, medios de reformado, medios de producción de etileno y propileno que comprenden una unidad de craqueo a vapor de pirólisis y una unidad de separación de productos de pirólisis, medios de craqueo catalítico, medios de recuperación de productos aromáticos, medios de recuperación de butadieno y medios de alquilación en un sistema interrelacionado para producir una conversión de petróleo crudo en petroquímicos de alrededor del 50% y una conversión de petróleo crudo en combustibles de alrededor del 50%.

El documento US 2006/0287561 A1 describe un proceso para aumentar la producción de hidrocarburos olefínicos ligeros por medio del cual también se producen compuestos aromáticos.

Una desventaja importante de los medios y métodos convencionales para integrar funciones de refinería de petróleo con plantas químicas aguas abajo para producir petroquímicos es que dichos procesos integrados aún producen cantidades significativas de combustible. Además, los medios y métodos convencionales para integrar funciones de refinería de petróleo con plantas químicas aguas abajo tienen una eficacia del carbono relativamente baja en términos de conversión de petróleo crudo en petroquímicos. El documento US 3,702,292, por ejemplo, describe un proceso que tiene una eficacia del carbono de menos del 50% en peso en términos de conversión de petróleo crudo en petroquímicos.

Ha sido un objeto de la presente invención proveer medios y métodos para integrar funciones de refinería de petróleo con plantas químicas aguas abajo que tienen una producción aumentada de petroquímicos a costa de la producción de combustibles y gas combustible. Además, ha sido un objeto de la presente invención proveer medios y métodos para integrar funciones de refinería de petróleo con plantas químicas aguas abajo que tienen un rendimiento mejorado de etileno y BTX mientras mantienen una buena eficacia del carbono en términos de la conversión de petróleos crudos en petroquímicos.

La solución al problema de más arriba se logra mediante la provisión de las realizaciones según se describe en la presente memoria más abajo y según se caracteriza en las reivindicaciones.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos. El presente proceso también se presenta en la Figura 1, que se describe además en la presente memoria más abajo.

Por consiguiente, la presente invención provee un proceso para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden destilación de petróleo crudo, hidrocraqueo, aromatización y pirólisis, cuyo proceso comprende someter una alimentación del hidrocraqueador al hidrocraqueo para producir etano, GLP y BTX, someter el GLP a aromatización y someter el etano producido en el proceso a pirólisis, en donde dicha alimentación del hidrocraqueador comprende:

uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso; y

destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso.

En el contexto de la presente invención, se ha descubierto que el rendimiento de productos petroquímicos de alto valor como, por ejemplo, BTX, puede mejorarse mientras se mantiene la buena eficacia del carbono en términos de la conversión de petróleos crudos en petroquímicos mediante el uso del proceso según se describe en la presente memoria.

Según su uso en la presente memoria, el término "eficacia del carbono en términos de la conversión de petróleos crudos en petroquímicos" o "eficacia del carbono" se refiere al % en peso de carbono comprendido en productos petroquímicos del carbono total comprendido en el crudo, en donde dichos productos petroquímicos se seleccionan del grupo que consiste en etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno, ciclopentadieno (CPTD),

benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Ventajas adicionales asociadas al proceso de la presente invención incluyen un equilibrio mejorado del hidrógeno y una producción mejorada de BTX cuando se compara con un método en donde los petroquímicos se producen sometiendo fracciones de petróleo crudo al craqueo a vapor líquido.

Una ventaja adicional del proceso de la presente invención es que la relación molar de las olefinas y los aromáticos producidos por el proceso puede adaptarse fácilmente mediante la variación de la proporción del GLP que se somete a aromatización. Ello permite la flexibilidad adicional para adaptar el proceso y la pizarra de productos a las variaciones en la alimentación del petróleo crudo. Por ejemplo, cuando la alimentación del petróleo crudo es relativamente ligera y/o tiene una relación molar hidrógeno-carbono relativamente alta como, por ejemplo, petróleo esquistoso, una proporción relativamente baja del GLP puede someterse a aromatización. Como resultado de ello, el proceso total produce más olefinas, las cuales tienen una relación molar hidrógeno-carbono relativamente alta y menos aromáticos, los cuales tienen una relación molar hidrógeno-carbono relativamente baja. Por otro lado, cuando la alimentación del petróleo crudo es relativamente pesada y/o tiene una relación molar hidrógeno-carbono relativamente baja como, por ejemplo, petróleo crudo pesado árabe, una proporción relativamente alta del GLP puede someterse a aromatización. Como resultado de ello, el proceso total produce menos olefinas, las cuales tienen una relación molar hidrógeno-carbono relativamente alta y más aromáticos, los cuales tienen una relación molar hidrógeno-carbono relativamente baja.

Por consiguiente, se prefiere que una parte del GLP producido por el hidrocraqueo se someta a aromatización. La parte del GLP que no se somete a aromatización se somete preferiblemente a síntesis de olefinas.

El término "petróleo crudo" según su uso en la presente memoria se refiere al petróleo extraído de formaciones geológicas en su forma no refinada. También se comprenderá que el término petróleo crudo incluye petróleo crudo que se ha sometido a separaciones agua-aceite y/o separación gas-aceite y/o desalación y/o estabilización. El petróleo crudo es apropiado como el material básico para el proceso de la presente invención, incluidos los Árabe Pesado, Árabe Ligero, otros del Golfo, Brent, crudos del mar del Norte, crudos de África del Norte y Occidental, crudos de Indonesia y China y mezclas de ellos, pero también petróleo esquistoso, arenas bituminosas, condensados de gas y aceites biológicos. El petróleo crudo usado como alimentación para el proceso de la presente invención preferiblemente es el petróleo convencional que tiene una gravedad API de más de 20° API según se mide por el estándar ASTM D287. Más preferiblemente, el petróleo crudo usado en el proceso de la presente invención es un petróleo crudo ligero que tiene una gravedad API de más de 30° API. Más preferiblemente, el petróleo crudo usado en el proceso de la presente invención comprende Petróleo Crudo Ligero Árabe. El Petróleo Crudo Ligero Árabe normalmente tiene una gravedad API de entre 32-36° API y un contenido de azufre de entre 1,5-4,5% en peso.

El término "petroquímicos" o "productos petroquímicos" según su uso en la presente memoria se refiere a productos químicos derivados del petróleo crudo que no se usan como combustibles. Los productos petroquímicos incluyen olefinas y aromáticos que se usan como una materia prima básica para producir químicos y polímeros. Los petroquímicos de alto valor incluyen olefinas y aromáticos. Las olefinas de alto valor típicas incluyen, pero sin limitación a ello, etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno, ciclopentadieno y estireno. Los aromáticos de alto valor típicos incluyen, pero sin limitación a ello, benceno, tolueno, xileno y benceno de etilo.

El término "combustibles" según su uso en la presente memoria se refiere a productos derivados del petróleo crudo usados como portadores de energía. A diferencia de los petroquímicos, que son una colección de compuestos bien definidos, los combustibles normalmente son mezclas complejas de diferentes compuestos de hidrocarburos. Los combustibles comúnmente producidos por refinerías de petróleo incluyen, pero sin limitación a ello, gasolina, carburante, combustible diésel, aceite combustible pesado y coque de petróleo.

El término "gases producidos por la unidad de destilación de crudo" o "fracción de gases" según su uso en la presente memoria se refiere a la fracción obtenida en un proceso de destilación de petróleo crudo que es gaseoso a temperaturas ambiente. Por consiguiente, la "fracción de gases" derivada por la destilación de crudo principalmente comprende hidrocarburos C1-C4 y puede además comprender impurezas como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. En la presente memoria descriptiva, se hace referencia a otras fracciones de petróleo obtenidas por la destilación de petróleo crudo como "nafta", "queroseno", "gasóleo" y "residual". Los términos nafta, queroseno, gasóleo y residual se usan, en la presente memoria, con su significado generalmente aceptado en el campo de los procesos de refinería de petróleo; es preciso ver Alfke y otros (2007) *Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* y Speight (2005) *Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. En este aspecto, debe notarse que puede haber una superposición entre las diferentes fracciones de destilación de petróleo crudo debido a la mezcla compleja de los compuestos de hidrocarburos comprendidos en el petróleo crudo y los límites técnicos del proceso de destilación de petróleo crudo. Preferiblemente, el término "nafta", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-190 °C. Preferiblemente, la nafta ligera es la fracción que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-100 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-90 °C. La nafta pesada tiene, preferiblemente, un rango de punto de ebullición de alrededor de 80-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 90-190 °C. Preferiblemente, el término "queroseno", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 180-270 °C, más preferiblemente de

alrededor de 190-260 °C. Preferiblemente, el término "gasóleo", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 250-360 °C, más preferiblemente de alrededor de 260-350 °C. Preferiblemente, el término "residual", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de más de alrededor de 340 °C, más preferiblemente de más de alrededor de 350 °C.

Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de refinería" se refiere a una sección de un complejo de plantas petroquímicas para la conversión química de petróleo crudo en petroquímicos y combustibles. En el presente aspecto, se notará que una unidad para la síntesis de olefinas como, por ejemplo, un craqueador a vapor, también se considera que representa una "unidad de refinería". En la presente memoria descriptiva, se hace referencia a diferentes vapores de hidrocarburos producidos por unidades de refinería o producidos en las funciones de unidad de refinería como: gases derivados de la unidad de refinería, destilado ligero derivado de la unidad de refinería, destilado medio derivado de la unidad de refinería y destilado pesado derivado de la unidad de refinería. Por consiguiente, un destilado derivado de la unidad de refinería se obtiene como el resultado de una conversión química seguida de un fraccionamiento, p.ej., por destilación o por extracción, que es opuesto a una fracción de petróleo crudo. El término "gases derivados de la unidad de refinería" se refiere a la fracción de los productos producidos en una unidad de refinería que es gaseosa a temperaturas ambiente. Por consiguiente, la corriente de gas derivada de la unidad de refinería puede comprender compuestos gaseosos como, por ejemplo, GLP y metano. Otros componentes comprendidos en la corriente de gas derivada de la unidad de refinería pueden ser hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Los términos destilado ligero, destilado medio y destilado pesado se usan, en la presente memoria, con sus significados generalmente aceptados en el campo de los procesos de refinería del petróleo; es preciso ver Speight, J. G. (2005) *loc.cit.* En este aspecto, debe notarse que puede haber una superposición entre diferentes fracciones de destilación debido a la mezcla compleja de los compuestos de hidrocarburos comprendidos en la corriente de producto producida por las funciones de unidad de refinería y los límites técnicos del proceso de destilación usado para separar las diferentes fracciones. Preferiblemente, el destilado ligero derivado de la unidad de refinería es el destilado de hidrocarburo obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-190 °C. El "destilado ligero" está, con frecuencia, relativamente enriquecido en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático. Preferiblemente, el destilado medio derivado de la unidad de refinería es el destilado de hidrocarburo obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 180-360 °C, más preferiblemente de alrededor de 190-350 °C. El "destilado medio" está relativamente enriquecido en hidrocarburos aromáticos que tienen dos anillos aromáticos. Preferiblemente, el destilado pesado derivado de la 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 alrededor de 340 °C, más preferiblemente de más de alrededor de 350 °C. El "destilado pesado" está relativamente enriquecido en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados.

El término "alcano" o "alcanos" se usa en la presente memoria con su significado establecido y, por consiguiente, describe hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2}, y, por lo tanto, consisten totalmente en átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; es preciso ver, p.ej., el documento de IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2da. ed. (1997). El término "alcanos" describe, por consiguiente, alcanos no ramificados ("normal-parafinas" o "n-parafinas" o "n-alcanos") y alcanos ramificados ("iso-parafinas" o "iso-alcanos") pero excluye naftenos (cicloalcanos).

El término "hidrocarburos aromáticos" o "aromáticos" es muy conocido en la técnica. Por consiguiente, el término "hidrocarburo aromático" se refiere a hidrocarburos cíclicamente conjugados con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura localizada hipotética (p.ej., la estructura de Kekulé). El método más común para determinar la aromaticidad de un hidrocarburo dado es la observación de diatropicidad en el espectro de RMN de ^1H, por ejemplo, la presencia de cambios químicos en el intervalo de 7,2 a 7,3 ppm para protones del anillo de benceno.

Los términos "hidrocarburos nafténicos" o "naftenos" o "cicloalcanos" se usan en la presente memoria con su significado establecido y, por consiguiente, describen hidrocarburos cíclicos saturados.

El término "olfefina" se usa, en la presente memoria, con su significado establecido. Por consiguiente, la olefina se refiere a un compuesto de hidrocarburo no saturado 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 "GLP", según su uso en la presente memoria, se refiere al acrónimo establecido para el término "gas licuado del petróleo". GLP consiste, en general, en una mezcla de hidrocarburos C3-C4, a saber, una mezcla de hidrocarburos C3 y C4.

El único de los productos petroquímicos producido en el proceso de la presente invención es BTX. El término "BTX" según su uso en la presente memoria se refiere a una mezcla de benceno, tolueno y xilenos. Preferiblemente, el producto producido en el proceso de la presente invención comprende hidrocarburos aromáticos útiles adicionales como, por ejemplo, etilbenceno. Por consiguiente, la presente invención preferiblemente provee un proceso para

producir una mezcla de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno ("BTXE"). El producto producido puede ser una mezcla física de los diferentes hidrocarburos aromáticos o puede someterse directamente a una separación adicional, p.ej., mediante destilación, para proveer diferentes corrientes de productos purificados. Dicha corriente de productos purificados puede incluir una corriente del producto benceno, una corriente del producto tolueno, una corriente del producto xileno y/o una corriente del producto etilbenceno.

Según su uso en la presente memoria, el término "hidrocarburos C#", en donde "#" es un entero positivo, describe todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Además, el término "hidrocarburos C#+" describe todas las moléculas de hidrocarburos que tienen # o más átomos de carbono. Por consiguiente, el término "hidrocarburos C5+" describe una mezcla de hidrocarburos con 5 o más átomos de carbono. El término "C5+", por consiguiente, se refiere a alcanos con 5 o más átomos de carbono.

El proceso de la presente invención implica destilación de crudo, que comprende separar diferentes fracciones de petróleo crudo según una diferencia en el punto de ebullición. Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de destilación de crudo" o "unidad de destilación de petróleo crudo" se refiere a la columna de fraccionamiento que se usa para separar petróleo crudo en fracciones por destilación fraccionada; es preciso ver Alfke y otros (2007) *loc.cit.* Preferiblemente, el petróleo crudo se procesa en una unidad de destilación atmosférica para separar gasóleo y fracciones más ligeras de componentes de ebullición más alta (residuo atmosférico o "residual"). En la presente invención, no se requiere pasar el residual a una unidad de destilación al vacío para un fraccionamiento adicional del residual, y es posible procesar el residual como una sola fracción. En el caso de alimentaciones de petróleo crudo relativamente pesado, sin embargo, puede ser ventajoso fraccionar más el residual mediante el uso de una unidad de destilación al vacío para separar más el residual en una fracción de gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío. En caso de que se use la destilación al vacío, la fracción de gasóleo al vacío y la fracción de residuo al vacío pueden procesarse de forma separada en las unidades de refinería subsiguientes. Por ejemplo, la fracción de residuo al vacío puede someterse, de manera específica, al desafaltado con disolvente antes de un procesamiento adicional.

Preferiblemente, la destilación de crudo además produce etano y GLP, en donde dicho etano producido por la destilación de crudo puede someterse a pirólisis para producir etileno y/o en donde el GLP producido por la destilación de crudo puede someterse a aromatización.

El proceso de la presente invención implica el hidrocraqueo, el cual comprende poner en contacto la alimentación del hidrocraqueador, en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocraqueo en condiciones de hidrocraqueo. Las condiciones de proceso del hidrocraqueo útil, también descritas en la presente memoria como "condiciones de hidrocraqueo", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver Alfke y otros (2007) *loc.cit.*

El término "hidrocraqueo" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de una elevada presión parcial de hidrógeno; es preciso ver, p. ej., Alfke y otros. (2007) *loc.cit.* Los productos del presente proceso son hidrocarburos saturados y, según las condiciones de reacción como, por ejemplo, temperatura, presión y velocidad espacial y actividad del catalizador, hidrocarburos aromáticos que incluyen BTX. Las condiciones de proceso usadas para el hidrocraqueo incluyen, en general, una temperatura de proceso de 200-600 °C, presiones elevadas de 0,2-20 MPa, velocidades espaciales de entre 0,1-20 h^{-1}. Las reacciones de hidrocraqueo prosiguen mediante un mecanismo bifuncional que requiere una función ácida, que provee el craqueo y la isomerización y que provee la ruptura y/o reordenación de los enlaces carbono-carbono comprendidos en los compuestos hidrocarbonados comprendidos en la alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos catalizadores usados para el proceso de hidrocraqueo se forman mediante la combinación de varios metales de transición, o sulfuros metálicos, con el soporte sólido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice, magnesia y zeolitas.

La alimentación del hidrocraqueador usada en el proceso de la presente invención preferiblemente comprende nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso.

El GLP producido en el proceso que se somete a aromatización preferiblemente comprende el GLP comprendido en la fracción de gases derivada por la destilación de crudo y el GLP comprendido en los gases derivados de la unidad de refinería.

El proceso de la presente invención implica la aromatización, que comprende poner en contacto el GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización. Las condiciones de proceso útiles para la aromatización, también descritas en la presente memoria como "condiciones de aromatización", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver el documento *Encyclopaedia of Hydrocarbons (2006) Vol II*, Capítulo 10.6, p. 591-614. En dicha aromatización, productos útiles adicionales se producen además de los hidrocarburos aromáticos, incluidos etano e hidrógeno.

El término "aromatización" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso para convertir hidrocarburos alifáticos en hidrocarburos aromáticos. Existen

muchas tecnologías de aromatización descritas en la técnica anterior que usan hidrocarburos alifáticos C3-C8 como materia prima; es preciso ver, p.ej., los documentos US 4,056,575; US 4,157,356; US 4,180,689; Micropor. Mesopor. Mater 21, 439; WO 2004/013095 A2 y WO 2005/08515 A1. Por consiguiente, el catalizador de aromatización puede comprender una zeolita, preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L y puede además comprender uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt. En caso de que la alimentación comprenda principalmente hidrocarburos alifáticos C3-C5, se prefiere una zeolita ácida. Según su uso en la presente memoria, el término "zeolita ácida" se refiere a una zeolita en su forma protónica por defecto. En caso de que la alimentación comprenda principalmente hidrocarburos C6-C8, se prefiere una zeolita no ácida. Según su uso en la presente memoria, el término "zeolita no ácida" se refiere a una zeolita de intercambio básico, preferiblemente con un metal alcalino o metales alcalinotérreos como, por ejemplo, cesio, potasio, sodio, rubidio, bario, calcio, magnesio y mezclas de ellos, para reducir la acidez. El intercambio básico puede tener lugar durante la síntesis de la zeolita con un metal alcalino o metal alcalinotérreo que es añadido como un componente de la mezcla de la reacción o puede tener lugar con una zeolita cristalina antes o después de la deposición de un metal noble. La zeolita es de intercambio básico en la medida en que la mayoría o todos los cationes asociados al aluminio son metales alcalinos o metales alcalinotérreos. Un ejemplo de una relación molar base monovalente:aluminio en la zeolita después del intercambio de base es al menos de alrededor de 0,9. Preferiblemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en HZSM-5 (en donde HZSM-5 describe ZSM-5 en su forma protónica), Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5 y Pt/GeHZSM-5. Las condiciones de aromatización pueden comprender una temperatura de 400-600 °C, preferiblemente 450-550 °C, más preferiblemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa, preferiblemente 200-500 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV, por sus siglas en inglés) de 0,1-20 h^{-1}, preferiblemente de 0,4-4 h^{-1}.

Preferiblemente, el etano producido en la aromatización se somete a pirólisis para producir etileno.

Preferiblemente, la aromatización comprende poner en contacto el GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en donde el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que comprende, opcionalmente, además, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt y en donde las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 450-550 °C, preferiblemente 480-520 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa, preferiblemente de 200-500 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}, preferiblemente de 0,4-4 h^{-1}.

Preferiblemente, el proceso comprende someter el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o nafta a hidrocraqueo y someter uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería a la apertura del anillo aromático.

El proceso de la presente invención puede implicar la apertura del anillo aromático, que es un proceso de hidrocraqueo específico, que comprende poner en contacto uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura del anillo aromático en condiciones de apertura de anillo aromático. Las condiciones de proceso útiles en la apertura de anillo aromático, también descritas en la presente memoria como "condiciones de apertura de anillo aromático", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica; es preciso ver, p.ej., los documentos US3256176, US4789457 y US 7,513,988.

El término "apertura del anillo aromático" se usa, en la presente memoria, en su sentido generalmente aceptado y, por consiguiente, puede definirse como un proceso para convertir una alimentación de hidrocarburos que esté relativamente enriquecida en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados como, por ejemplo, aceite de ciclo ligero, para producir una corriente de producto que comprende un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en BTX (gasolina derivada de ARO) y, preferiblemente, GLP. Dicho proceso de apertura del anillo aromático (proceso ARO) se describe, por ejemplo, en los documentos US3256176 y US4789457. Dichos procesos pueden comprender bien un solo reactor catalítico de lecho fijo o dos reactores de este tipo en serie, junto con una o más unidades de fraccionamiento para separar los productos deseados del material no convertido y pueden también incorporar la capacidad de reciclar material no convertido a uno o ambos reactores. Los reactores pueden funcionar a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente 300-400 °C, una presión de 3-35 MPa, preferiblemente 5 a 20 MPa junto con 5-20% de peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos), en donde dicho hidrógeno puede fluir en equicorriente con la materia prima de hidrocarburos o contracorriente con la dirección del flujo de la materia prima de hidrocarburos, en presencia de un catalizador funcional dual activo tanto para la hidrogenación-deshidrogenación como para la escisión del anillo, en donde se pueden realizar dicha saturación del anillo aromático y la escisión del anillo. Los catalizadores usados en dichos 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 de metal, o de sulfuro del metal, soportado sobre un sólido ácido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. En este aspecto, debe notarse que el término "soportado sobre", tal como se usa en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional de proveer un catalizador que combine uno o más elementos con un soporte catalítico. Adaptando bien solo o en combinación la composición del 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 el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y la posterior escisión de todos los anillos excepto uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina-ARO") que está relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático y/o nafténico. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura del anillo aromático que se optimice para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y, de esta manera, producir un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático o nafténico. Un proceso de apertura del anillo aromático (proceso de ARO) adicional se describe en el documento US 7,513,988. Por consiguiente, el proceso ARO puede comprender saturación del anillo aromático a una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente 200-500 °C, más preferiblemente 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa junto con 5-30% en peso, preferiblemente 10-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrogenación de aromáticos y de una escisión del anillo a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa junto con 5-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de escisión del anillo, en donde dichas saturación del anillo aromático y escisión del anillo se pueden realizar en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación de aromáticos puede ser un catalizador convencional de hidrogenación/hidrotratamiento como, por ejemplo, un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo en un soporte refractario, normalmente, alúmina. El catalizador de escisión del anillo comprende un componte de un metal, de transición, o el sulfuro del 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 de metal, o sulfuro de metal, soportado sobre un sólido ácido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. Es este aspecto, debe notarse que el término "soportado sobre", según su uso en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional de proveer un catalizador que combine uno o más elementos con un soporte catalizador. Adaptando uno solo o en combinación con la composición del 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 posterior escisión de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y posterior escisión de todos los anillos excepto uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que está relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura del anillo aromático que se optimiza para mantener un anillo aromático intacto y, de esta manera, para producir un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tengan un anillo aromático.

Preferiblemente, la apertura del anillo aromático comprende poner en contacto uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y/o gasóleo y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura del anillo aromático en condiciones de apertura del anillo aromático, en donde el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un componente de un metal, de transición, o el sulfuro de metal, y un soporte que, preferiblemente 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 de metal o sulfuro de metal soportado sobre un sólido ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas y en donde las condiciones de apertura del anillo aromático comprenden una temperatura de 100-600 °C, una presión de 1-12 MPa. Preferiblemente, las condiciones de apertura del anillo aromático además comprenden la presencia de 1-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos).

Preferiblemente, el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación aromáticos que comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo sobre un soporte refractario, preferiblemente alúmina; y un catalizador de escisión del anillo que comprende un componente de un metal, de transición, o el sulfuro de metal, y un soporte que, preferiblemente 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 de metal, o de sulfuro de metal, soportado en un sólido ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas, y en donde las condiciones de hidrogenación de aromáticos comprenden una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente de 200-500 °C, más preferiblemente de 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de 1-30% en peso, preferiblemente de 10-30% en peso, de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) y en donde la escisión del anillo comprende una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente de 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de 1-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos).

El proceso de la presente invención comprende la pirólisis de etano. Un proceso muy común para la pirólisis de etano implica el "craqueo a vapor". Según su uso en la presente memoria, el término "craqueo a vapor" se refiere a un proceso petroquímico en el cual hidrocarburos saturados se dividen en hidrocarburos más pequeños, con frecuencia insaturados como, por ejemplo, etileno y propileno. En alimentaciones de hidrocarburos gaseosos de craqueo a vapor como etano, propano y butanos, o mezclas de ellos, o alimentaciones de hidrocarburo líquido (craqueo de gas) como nafta o gasóleo (craqueo líquido) se diluye con vapor y se calienta brevemente en una caldera sin la presencia de oxígeno. Normalmente, la temperatura de reacción es de 750-900 °C y se deja que la reacción ocurra solo en muy poco tiempo, normalmente con tiempos de permanencia de 50-1.000 milisegundos. Preferiblemente, se debe seleccionar una presión de proceso relativamente baja desde atmosférica hasta manométrica de 175 kPa. La relación en peso de vapor frente a hidrocarburos es, preferiblemente, de 0,1 -1,0, más preferiblemente de 0,3-0,5. Preferiblemente, los compuestos de hidrocarburos de etano, propano y butano se

craquean, de forma separada, en calderas, por consiguiente, especializadas para asegurar el craqueo en condiciones óptimas. Después de haber alcanzado la temperatura de craqueo, el gas se enfría rápidamente para detener la reacción en un intercambiador de calor de línea de transferencia o dentro de un cabezal de enfriamiento mediante el uso de aceite de refrigeración. El craqueo a vapor da como resultado la deposición lenta de coque, una forma de carbón, en las paredes del reactor. La descoquización requiere que la caldera sea aislada del proceso y después un flujo de vapor o una mezcla de vapor/aire atraviese los serpentines de la caldera. Ello convierte la capa dura de cabrón sólido en monóxido de carbono y dióxido de carbono. Una vez que dicha reacción haya terminado, la caldera vuelve a ponerse en servicio. Los productos producidos por el craqueo a vapor dependen de la composición de la alimentación, la relación de hidrocarburo frente a vapor y de la temperatura de craqueo y del tiempo de permanencia en la caldera. Las alimentaciones de hidrocarburo ligero como, por ejemplo, etano, propano, butano o nafta ligera proveen corrientes de productos enriquecidas en las olefinas de grado de polímero más ligeras, incluidos etileno, propileno y butadieno. El hidrocarburo más pesado (nafta de rango total y pesada y fracciones de gasóleo) también proveen productos enriquecidos en hidrocarburos aromáticos.

Con el fin de separar los diferentes compuestos de hidrocarburos producidos por el craqueo a vapor, el gas craqueado se somete a una unidad de fraccionamiento. Dichas unidades de fraccionamiento son conocidas en la técnica y pueden comprender un así llamado fraccionador de gasolina donde el destilado pesado ("aceite de negro de humo") y el destilado medio ("destilado craqueado") se separan del destilado ligero y los gases. En la subsiguiente torre de apagado opcional, la mayor parte del destilado ligero producido por el craqueo a vapor ("gasolina de pirólisis" o "*pygas*") puede separarse de los gases mediante la condensación del destilado ligero. Posteriormente, los gases pueden someterse a múltiples etapas de compresión en donde el resto del destilado ligero puede separarse de los gases entre las etapas de compresión. Asimismo, los gases ácidos (CO_2 y H_2S) pueden eliminarse entre etapas de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos por pirólisis pueden condensarse parcialmente en etapas de un sistema de refrigeración en cascada en alrededor de donde solo el hidrógeno permanece en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos de hidrocarburos pueden separarse posteriormente mediante destilación simple, en donde el etileno, propileno y olefinas C4 son los químicos de alto valor más importantes producidos por el craqueo a vapor. El metano producido por el craqueo a vapor se usa, en general, como gas de combustible, el hidrógeno puede separarse y reciclarse a procesos que consumen hidrógeno como, por ejemplo, procesos de hidrocraqueo. El acetileno producido por el craqueo a vapor preferiblemente se hidrogena de forma selectiva a etileno. Los alcanos comprendidos en el gas craqueado pueden reciclarse al proceso para síntesis de olefinas.

Preferiblemente, el proceso de la presente invención comprende:

(a) someter petróleo crudo a destilación de petróleo crudo para producir nafta, queroseno, gasóleo y residual;

(b) someter el residual a la mejora del residual para producir etano, GLP, destilado ligero y destilado medio;

(c) someter el destilado medio producido por la mejora del residual y uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo a la apertura del anillo aromático para producir etano, GLP y destilado ligero;

(d) someter el destilado ligero producido por la mejora del residual, el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático y la nafta al hidrocraqueo de gasolina para producir etano, GLP y BTX;

(e) someter el GLP producido en el proceso integrado a aromatización para producir etano y BTX; y

(f) someter el etano producido en el proceso integrado a pirólisis para producir etileno.

Al someter, de forma específica, el residual a la mejora de residual para producir GLP, destilado ligero y destilado medio y al someter el destilado ligero y destilado medio al hidrocraqueo para producir finalmente etano, GLP y BTX, la eficacia de carbono del proceso de la presente invención puede además mejorarse.

El proceso de la presente invención puede comprender la mejora del residual, que es un proceso para dividir los hidrocarburos comprendidos en el residual y/o destilado pesado derivado de la unidad de refinería en hidrocarburos con punto de ebullición más bajo; es preciso ver Alfke y otros (2007) *loc.cit.* Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de mejora del residual" se refiere a una unidad de refinería apropiada para el proceso de mejora del residual. Las tecnologías comercialmente disponibles incluyen un coquizador retardado, un coquizador de fluidos, un FCC de residual, un Flexicoquizador, un reductor de viscosidad o un hidrorreductor de viscosidad catalítico. Preferiblemente, la unidad de mejora del residual puede ser una unidad de coquización o un hidrocraqueador de residual. Una "unidad de coquización" es una unidad de procesamiento de refinería de petróleo que convierte el residual en GLP, destilado ligero, destilado medio, destilado pesado y coque de petróleo. El proceso craquea térmicamente las moléculas de hidrocarburos de cadena larga en la alimentación de aceite residual en moléculas de cadena más corta.

La alimentación a la mejora del residual preferiblemente comprende el residual y el destilado pesado producidos en el proceso. Dicho destilado pesado puede comprender el destilado pesado producido por un craqueador a vapor como, por ejemplo, aceite de negro de humo y/o destilado craqueado pero puede también comprender el destilado

pesado producido por la mejora del residual, que puede reciclarse a extinción. Sin embargo, una corriente de paso relativamente pequeña puede purgarse del proceso.

Preferiblemente, la mejora del residual usada en el proceso de la presente invención es el hidrocraqueo del residual.

Mediante la selección del hidrocraqueo del residual por sobre otros medios para la mejora del residual, la eficacia de carbono del proceso de la presente invención puede además mejorarse.

Un "hidrocraqueador del residual" es una unidad de procesamiento de refinería de petróleo que es apropiada para el proceso del hidrocraqueo del residual, que es un proceso para convertir residual en GLP, destilado ligero, destilado medio y destilado pesado. Los procesos de hidrocraqueo del residual son conocidos en la técnica; es preciso ver, p.ej., Alfke y otros (2007) *loc.cit.* Por consiguiente, 3 tipos básicos de reactor se emplean en el hidrocraqueo comercial que son un tipo de reactor de lecho fijo (de lecho percolador), un tipo de reactor de lecho de ebullición y un tipo de reactor de suspensión (flujo entrenado).

Los procesos de hidrocraqueo del residual de lecho fijo están bien establecidos y pueden procesar corrientes contaminadas como, por ejemplo, residuos atmosféricos y residuos al vacío para producir destilado ligero y destilado medio que pueden además procesarse para producir olefinas y aromáticos. Los catalizadores usados en los procesos de hidrocraqueo del residual de lecho fijo comúnmente comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. En el caso de alimentaciones altamente contaminadas, el catalizador en procesos de hidrocraqueo del residual de lecho fijo puede también rellenarse hasta cierta medida (lecho móvil). Las condiciones de proceso comúnmente comprenden una temperatura de 350-450 °C y una presión manométrica de 2-20 MPa. Los procesos de hidrocraqueo del residual de lecho de ebullición también se encuentran bien establecidos y se caracterizan, entre otras cosas, porque el catalizador se reemplaza continuamente y, de esta manera, se permite el procesamiento de alimentaciones altamente contaminadas. Los catalizadores usados en los procesos de hidrocraqueo del residual de lecho de ebullición comúnmente comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. El tamaño pequeño de la partícula de los catalizadores empleados aumenta, de manera eficaz, su actividad (es preciso ver formulaciones similares en formas apropiadas para aplicaciones de lecho fijo). Dichos dos factores permiten que los procesos de hidrocraqueo de ebullición logren rendimientos significativamente más altos de productos ligeros y niveles más altos de incorporación de hidrógeno cuando se comparan con unidades de hidrocraqueo de lecho fijo. Las condiciones de proceso comúnmente comprenden una temperatura de 350-450 °C y una presión manométrica de 5-25 MPa. Los procesos de hidrocraqueo del residual de suspensión representan una combinación del craqueo térmico e hidrogenación catalítica para lograr altos rendimientos de productos destilables a partir de las alimentaciones del residual altamente contaminadas. En la primera etapa líquida, el craqueo térmico y las reacciones de hidrocraqueo ocurren de manera simultánea en el lecho fluidizado en condiciones de proceso que incluyen una temperatura de 400-500 °C y una presión manométrica de 15-25 MPa. El residual, hidrógeno y catalizador se introducen en la parte inferior del reactor y se forma un lecho fluidizado, cuya altura depende del caudal y de la conversión deseada. En dichos procesos, el catalizador se reemplaza continuamente para lograr niveles de conversión coherentes a través de un ciclo de funcionamiento. El catalizador puede ser un sulfuro de metal no soportado que se genera *in situ* dentro del reactor. En la práctica, los costes adicionales asociados a los reactores de etapa de lecho de ebullición y de suspensión solo se justifican cuando se requiere una alta conversión de corrientes pesadas altamente contaminadas como, por ejemplo, gasóleos al vacío. En dichas circunstancias, la conversión limitada de moléculas muy grandes y las dificultades asociadas a la desactivación del catalizador hacen que los procesos de lecho fijo sean relativamente no atractivos en el proceso de la presente invención. Por consiguiente, los tipos de reactor de lecho de ebullición y de suspensión se prefieren debido a su rendimiento mejorado de destilado ligero y medio cuando se comparan con el hidrocraqueo de lecho fijo. Según su uso en la presente memoria, el término "efluente líquido de mejora del residual" se refiere al producto producido por la mejora del residual con exclusión de los productos gaseosos como, por ejemplo, metano y GLP, y al destilado pesado producido por la mejora del residual. El destilado pesado producido por la mejora del residual se recicla preferiblemente a la unidad de mejora del residual hasta la extinción. Sin embargo, puede ser necesario purgar una corriente de paso relativamente pequeña. Desde el punto de vista de la eficacia de carbono, un hidrocraqueador de residual se prefiere antes que una unidad de coquización dado que esta última produce cantidades considerables de coque de petróleo que no pueden mejorarse a productos petroquímicos de alto valor. Desde el punto de vista del equilibrio de hidrógeno del proceso integrado, puede preferirse seleccionar una unidad de coquización antes que un hidrocraqueador del residual dado que este último consume cantidades considerables de hidrógeno. Asimismo, en vista de la inversión de capital y/o los costes operativos, puede ser ventajoso seleccionar una unidad de coquización antes que un hidrocraqueador de residual.

Preferiblemente, el proceso de la presente invención comprende someter nafta a un primer proceso de hidrocraqueo para producir etano, GLP y BTX y someter al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería a un segundo proceso de hidrocraqueo para producir etano, GLP y BTX.

La composición de la nafta es, normalmente, muy diferente de la composición del destilado ligero derivado de la unidad de refinería, especialmente en términos del contenido de aromáticos. Mediante la alimentación de nafta a un primer hidrocraqueador ("hidrocraqueador de alimentación"), y al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería, preferiblemente el destilado ligero derivado de la unidad de refinería enriquecido en

aromáticos, a un segundo hidrocraqueador ("hidrocraqueador de gasolina"), las condiciones de proceso y el catalizador pueden adaptarse específicamente a la alimentación, lo cual resulta en un rendimiento mejorado y pureza del GLP y/o BTX producidos por dichos hidrocraqueadores. Además, el proceso puede adaptarse más fácilmente, p.ej., mediante el ajuste de la temperatura de proceso usada en uno o ambos hidrocraqueadores, para producir más GLP que se convierten en olefinas o para producir más BTX y, de esta manera, permitir, el ajuste fino del equilibrio de hidrógeno total del proceso integrado de la invención.

Según su uso en la presente memoria, el término "hidrocraqueo de gasolina" o "GHC", por sus siglas en inglés, se refiere a un proceso de hidrocraqueo que es particularmente apropiado para convertir una alimentación compleja de hidrocarburos que está relativamente enriquecida en compuestos de hidrocarburos aromáticos -como, por ejemplo, destilado ligero derivado de la unidad de refinería- en GLP y BTX, en donde dicho proceso está optimizado para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación del GHC, pero eliminar la mayor parte de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. Por consiguiente, el producto principal producido por hidrocraqueo de la gasolina es BTX y el proceso puede optimizarse proporcionando BTX de calidad química. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocraqueo de la gasolina además comprende destilado ligero. Más preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocraqueo de la gasolina preferiblemente no comprende más de 1% en peso de hidrocarburos que tengas más de un anillo aromático. Preferiblemente, las condiciones de hidrocraqueo de la gasolina incluyen una temperatura de 300-580 °C, más preferiblemente de 400-580 °C e incluso más preferiblemente de 430-530 °C. Las temperaturas más bajas deben evitarse dado que la hidrogenación del anillo aromático se vuelve favorable, a menos que se emplee un catalizador de hidrocraqueo específicamente adaptado. Por ejemplo, en el caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduzca la actividad de hidrogenación del catalizador como, por ejemplo, estaño, plomo o bismuto, se pueden seleccionar temperaturas más bajas para el hidrocraqueo de la gasolina; es preciso ver, p.ej., los documentos WO 02/44306 A1 y WO 2007/055488. En caso de que la temperatura de reacción sea demasiado alta, el rendimiento del GLP (especialmente, propano y butanos) disminuye y el rendimiento de metano aumenta. Dado que la actividad del catalizador puede disminuir durante la durabilidad del catalizador, es ventajoso aumentar la temperatura del reactor de forma gradual a lo largo de la vida útil del catalizador para mantener la velocidad de conversión por hidrocraqueo. Ello significa que la temperatura óptima al inicio de un ciclo de funcionamiento se encuentra, preferiblemente, en el extremo inferior del intervalo de temperaturas de hidrocraqueo. La temperatura óptima del reactor aumentará a medida que el catalizador se desactiva de manera que al final de un ciclo (poco antes de que el catalizador sea sustituido o regenerado), la temperatura se selecciona, preferiblemente, en el extremo superior del intervalo de temperaturas de hidrocraqueo.

Preferiblemente, el hidrocraqueo de la gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se lleva a cabo a una presión manométrica de 0,3-5 MPa, más preferiblemente a una presión manométrica de 0,6-3 MPa, particularmente más preferentemente a una presión de 1-2 MPa y, más preferiblemente, a una presión manométrica de 1,2-1,6 MPa. Mediante el aumento de la presión del reactor, puede aumentarse la conversión de los no aromáticos C5+, pero ello también aumenta el rendimiento del metano y la hidrogenación de anillos aromáticos a las especies de ciclohexano que pueden craquearse a las especies del GLP. Ello da como resultado una reducción del rendimiento aromático a medida que la presión aumenta y, como algún ciclohexano y su isómero metilciclopentano, no están completamente hidrocraqueados, existe un óptimo en la pureza del benceno resultante a una presión de 1,2-1,6 MPa.

Preferiblemente, el hidrocraqueo de la gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se lleva a cabo a una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}, más preferiblemente a una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-15 h^{-1} y, más preferiblemente, a una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,4-10 h^{-1}. Cuando la velocidad espacial es demasiado alta, no todos los componentes de parafina con ebullición conjunta con el BTX son hidrocraqueados, por lo que no será posible obtener la especificación BTX mediante destilación simple del producto del reactor. A una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento del metano se eleva a expensas de propano y butano. Mediante la selección de la Velocidad Espacial Horaria en Peso óptima, se ha descubierto, sorprendentemente, que la reacción suficientemente completa de las calderas conjuntas de benceno se consigue para producir BTX de especificación sin necesidad de un reciclado del líquido.

Preferiblemente, el primer hidrocraqueo de la gasolina comprende poner en contacto el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o la nafta en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocraqueo en condiciones de hidrocraqueo, en donde el catalizador de hidrocraqueo comprende 0,1-1% en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO_2) frente a alúmina (Al_2O_3) de 5-200 y en donde las condiciones de hidrocraqueo comprenden una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 300-5.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}. El metal de hidrogenación preferiblemente es al menos un elemento seleccionado del grupo 10 de la tabla periódica de los Elementos, más preferiblemente Pt. La zeolita es, preferiblemente, MFI. Preferiblemente, se utiliza una temperatura de 420-550 °C, una presión manométrica de 600-3.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-15 h^{-1} y, más preferiblemente, una temperatura de 430-530 °C, una presión manométrica de 1.000-2.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,4-10 h^{-1}.

Una ventaja de seleccionar dicho catalizador de hidrocraqueo específico según se describe en la presente memoria más arriba es que no se requiere la desulfurización de la alimentación para el hidrocraqueo.

Por consiguiente, las condiciones de hidrocraqueo de la gasolina preferidas incluyen, por consiguiente, una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 0,3-5 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1-20 h^{-1}. Las condiciones de hidrocraqueo de la gasolina más preferidas incluyen una temperatura de 420-550 °C, una presión manométrica de 0,6-3 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-15 h^{-1}. Las condiciones de hidrocraqueo de la gasolina particularmente preferidas incluyen una temperatura de 430-530 °C, una presión manométrica de 1-2 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,4-10 h^{-1}.

Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de hidrocraqueo de alimentación" o "FHC", por sus siglas en inglés, se refiere a una unidad de refinería para llevar a cabo un proceso de hidrocraqueo apropiado para convertir una alimentación compleja de hidrocarburos que está relativamente enriquecida en compuestos de hidrocarburos nafténicos y parafínicos -como, por ejemplo, cortes de destilación directa, incluida, pero sin limitación, la nafta- en GLP y alcanos. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete al hidrocraqueo de alimentación comprende nafta. Por consiguiente, el principal producto producido por el hidrocraqueo de alimentación es el GLP que se convertirá en olefinas (a saber, se usará como una alimentación para la conversión de alcanos en olefinas). El proceso FHC puede optimizarse para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación FHC, pero eliminar la mayor parte de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. En dicho caso, las condiciones de proceso que se emplearán para FHC son comparables a las condiciones de proceso que se usarán en el proceso GHC según se describe en la presente memoria más arriba. De manera alternativa, el proceso FHC puede optimizarse para abrir el anillo aromático de los hidrocarburos aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación de FHC. Ello puede lograrse mediante la modificación del proceso GHC según se describe en la presente memoria mediante el aumento de la actividad de hidrogenación del catalizador, opcionalmente en combinación con la selección de una temperatura de proceso más baja, opcionalmente en combinación con una velocidad espacial reducida.

Preferiblemente, el segundo hidrocraqueo (de alimentación) comprende poner en contacto el destilado ligero derivado de la unidad de refinería en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocraqueo de alimentación en condiciones de hidrocraqueo, en donde el catalizador de hidrocraqueo de alimentación comprende 0,1-1% en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO_2) frente a alúmina (Al_2O_3) de 5-200 y en donde las condiciones de hidrocraqueo de alimentación comprenden una temperatura de 300-550 °C, una presión manométrica de 300-5.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}. Las condiciones de hidrocraqueo de alimentación más preferidas incluyen una temperatura de 300-450 °C, una presión manométrica de 300-5.000 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1-16 h^{-1}. Las condiciones de hidrocraqueo de alimentación incluso más preferidas optimizadas para la apertura del anillo de hidrocarburos aromáticos incluyen una temperatura de 300-400 °C, una presión manométrica de 600-3.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-14 h^{-1}.

Preferiblemente, la pirólisis comprende el calentamiento de etano en presencia de vapor a temperatura de 750-900 °C con tiempo de permanencia de 50-1.000 milisegundos a una presión desde atmosférica a 175 kPa manométrica.

Los hidrocarburos C3 y/o C4 comprendidos en el GLP que no se encuentran sometidos a aromatización pueden someterse a la síntesis de olefinas. Los métodos apropiados para la síntesis de olefinas incluyen pirólisis como, por ejemplo, craqueo a vapor y deshidrogenación. Preferiblemente, los hidrocarburos C3 y/o C4 comprendidos en el GLP que no se encuentran sometidos a aromatización se someten a deshidrogenación. Mediante la selección de la síntesis de olefinas que comprende la deshidrogenación, el equilibrio de hidrógeno total del proceso integrado puede mejorarse. Una ventaja adicional de la integración del proceso de deshidrogenación en el proceso integrado es que se produce una corriente de hidrógeno de pureza alta, que puede usarse como alimentación al hidrocraqueador/apertura del anillo aromático sin purificación costosa.

El término "unidad de deshidrogenación de propano" según su uso en la presente memoria se refiere a una unidad de proceso petroquímico en donde 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. Juntos, los procesos para la deshidrogenación de alcanos más bajos como, por ejemplo, propano y butanos, se describen como un proceso de deshidrogenación de alcanos más bajos. Los procesos para la deshidrogenación de alcanos más bajos son conocidos en la técnica e incluyen procesos de deshidrogenación oxidativos y procesos de deshidrogenación no oxidativos. En un proceso de deshidrogenación oxidativo, el calor de proceso se provee por la oxidación parcial de los alcanos más bajos en la alimentación. En un proceso de deshidrogenación no oxidativo, que se prefiere en el contexto de la presente invención, el calor de proceso para la reacción de deshidrogenación endotérmica se provee por fuentes de calor externo como, por ejemplo, gases combustibles calientes obtenidos por la quema de gas combustible o corriente. En un proceso de deshidrogenación no oxidativo, las condiciones de proceso en general comprenden una temperatura de 540-700 °C y una presión absoluta de 25-500 kPa. Por ejemplo, el proceso UOP Oleflex permite que la deshidrogenación de propano forme propileno y de (iso)butano forme (iso)butileno (o mezclas de ellos) en presencia de un catalizador que contiene platino soportado sobre alúmina en un reactor de lecho móvil; es preciso ver, p.ej., el documento US 4,827,072. El proceso Uhde STAR permite que la deshidrogenación de

propano forme propileno o de butano forme butileno en presencia de un catalizador de platino promovido soportado sobre una espinela de zinc-alúmina; es preciso ver, p.ej., el documento US 4,926,005. El proceso STAR ha mejorado recientemente mediante la aplicación del principio de oxideshidrogenación. En una zona adiabática secundaria en el reactor, parte del hidrógeno del producto intermedio se convierte, de manera selectiva, con oxígeno añadido para formar agua. Ello cambia el equilibrio termodinámico a una conversión más alta y logra un rendimiento más alto. Asimismo, el calor externo requerido para la reacción de deshidrogenación endotérmica se suministra parcialmente por la conversión de hidrógeno exotérmica. El proceso Lummus Catofin emplea un número de reactores de lecho fijo que funcionan de manera cíclica. El catalizador se activa con alúmina impregnada con 18-20% en peso de cromo; es preciso ver, p.ej., 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 envenenarían un catalizador de platino. Los productos producidos por un proceso de deshidrogenación del butano dependen de la naturaleza de la alimentación del butano y del proceso de deshidrogenación del butano usado. Asimismo, el proceso Catofin permite que la deshidrogenación del butano forme butileno; es preciso ver, p.ej., el documento US 7,622,623.

Por consiguiente, la síntesis de olefinas además comprende la deshidrogenación de butano. Una o más de las especies de butano como, por ejemplo, isobutano o butano-1 comprendidas en el GLP pueden someterse a la deshidrogenación de butano para producir butilenos e hidrógeno, que es un método con carbono mucho más eficaz para producir olefinas cuando se compara con la pirólisis dado que en un proceso de deshidrogenación de butano no se produce sustancialmente metano.

En caso de que el proceso de la presente invención comprenda tanto la deshidrogenación de propano como la deshidrogenación de butano, una mezcla de propano y butano puede usarse como una alimentación para un proceso de deshidrogenación de propano/butano combinado.

Preferiblemente, la fracción de gases producida por la unidad de destilación de crudo y los gases derivados de la unidad de refinería se someten a la separación de gases para separar los diferentes componentes, por ejemplo, para separar metano de GLP.

Preferiblemente, al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 60% en peso, incluso más preferiblemente al menos 70% en peso, en particular, preferiblemente al menos 80% en peso, más concretamente, preferiblemente al menos 90% en peso y más preferiblemente al menos 95% en peso de nafta, queroseno y gasóleo combinados producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso se encuentra sometido a hidrocraqueo. Por consiguiente, preferiblemente menos del 50% en peso, más preferiblemente menos del 40% en peso, incluso más preferiblemente menos del 30% en peso, particularmente preferiblemente menos del 20% en peso, más concretamente preferiblemente menos del 10% en peso y más preferiblemente menos del 5% en peso del petróleo crudo se convierte en combustibles en el proceso de la presente invención.

Preferiblemente, el proceso además produce metano y en donde dicho metano se usa como gas de combustión para proveer calor de proceso. Preferiblemente, dicho gas de combustión puede usarse para proveer calor de proceso al craqueo de etano, hidrocraqueo, apertura del anillo aromático y/o aromatización.

Preferiblemente, la pirólisis y/o aromatización además producen hidrógeno y en donde dicho hidrógeno se usa en el hidrocraqueo y/o apertura del anillo aromático.

Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de separación de gases" se refiere a la unidad de refinería que separa diferentes compuestos comprendidos en los gases producidos por la unidad de destilación de crudo y/o gases derivados de la unidad de refinería. Los compuestos que pueden separarse para separar corrientes en la unidad de separación de gases comprenden etano, propano, butanos, hidrógeno y gas combustible que principalmente comprende metano. Cualquier método convencional apropiado para la separación de dichos gases puede emplearse en el contexto de la presente invención. Por consiguiente, los gases pueden someterse a múltiples etapas de compresión en donde gases ácidos como, por ejemplo, CO_2 y H_2S pueden eliminarse entre etapas de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos pueden condensarse parcialmente en etapas de un sistema de refrigeración en cascada en alrededor de donde solo el hidrógeno permanece en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos de hidrocarburos pueden separarse posteriormente por destilación.

El proceso de la presente invención puede requerir la eliminación de azufre de ciertas fracciones de petróleo crudo para evitar la desactivación de catalizador en procesos de refinería aguas abajo como, por ejemplo, reformado catalítico o craqueo catalítico de fluidos. Dicho proceso de hidrodesulfuración se lleva a cabo en una "unidad HDS" o "hidrotratador"; es preciso ver Alfke (2007) *loc. cit.* En general, la reacción de hidrodesulfuración tiene lugar en un reactor de lecho fijo a temperaturas elevadas de 200-425 °C, preferiblemente de 300-400 °C y presiones manométricas elevadas de 1-20 MPa, preferiblemente a una presión manométrica de 1-13 MPa en presencia de un catalizador que comprende elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, Mo, Co, W y Pt, con o sin promotores, soportados sobre alúmina, en donde el catalizador es en una forma de sulfuro.

El proceso de la presente invención puede además comprender la hidrodesalquilación de BTX para producir benceno. En dicho proceso de hidrodesalquilación, BTX (o solo la fracción de tolueno y xilenos de dicho BTX

producido) se pone en contacto con hidrógeno en condiciones apropiadas para producir una corriente de producto de hidrodesalquilación que comprende benceno y gas combustible que consiste principalmente en metano.

La etapa de proceso para producir benceno a partir de BTX puede incluir una etapa en donde el benceno comprendido en la corriente de producto de hidrocraqueo se separa del tolueno y xilenos antes de la hidrodesalquilación. La ventaja de la presente etapa de separación es que la capacidad del reactor de hidrodesalquilación aumenta. El benceno puede separarse de la corriente BTX por destilación convencional.

Procesos para la hidrodesalquilación de mezclas de hidrocarburos que comprenden hidrocarburos aromáticos C6-C9 son conocidos en la técnica e incluyen la hidrodesalquilación térmica y la hidrodesalquilación catalítica; es preciso ver, p.ej., el documento WO 201 0/1 02712 A2. La hidrodesalquilación catalítica se prefiere en el contexto de la presente invención dado que el presente proceso de hidrodesalquilación tiene, en general, una selectividad más alta hacia el benceno que la hidrodesalquilación térmica. Preferiblemente, se emplea la hidrodesalquilación catalítica, en donde el catalizador de hidrodesalquilación se selecciona del grupo que consiste en un catalizador de óxido de cromo soportado, un 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 la presente memoria como "condiciones de hidrodesalquilación", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia 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 manométrica de 3-10 MPa 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 manométrica de 3,5-8 MPa, preferiblemente de 3,5-7 MPa 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 aromáticas) y una corriente de gas (que contiene hidrógeno, H_2S, metano y otros hidrocarburos con punto de ebullición bajo) por una combinación de refrigeración y destilación. La corriente de líquido puede además separarse, por destilación, en una corriente de benceno, una corriente de aromáticos C7 a C9 y, opcionalmente, una corriente de destilado medio que está relativamente enriquecida en aromáticos. La corriente aromática C7 a C9 puede retroalimentarse a la sección de reactor como un reciclaje para aumentar el rendimiento total del benceno y la conversión. La corriente aromática que contiene especies poliaromáticas como, por ejemplo, bifenilo, no se recicla preferiblemente al reactor pero puede exportarse como una corriente de productos separada y reciclarse al proceso integrado como destilado medio ("destilado medio producido por la hidrodesalquilación"). La corriente de gas contiene cantidades significativas de hidrógeno que pueden reciclarse otra vez a la unidad de hidrodesalquilación mediante un compresor de gas de reciclaje o a cualquier otra unidad de refinería comprendida en el proceso de la presente invención que use hidrógeno como una alimentación. Una purga de gas de reciclaje puede usarse para controlar las concentraciones de metano y H_2S en la alimentación de reactor.

Un esquema de flujo de proceso representativo que ilustra realizaciones particulares para llevar a cabo el proceso de la presente invención se describe en las Figuras 1-4. Se comprenderá que las Figuras 1-4 presentan una ilustración de la invención y/o de los principios implicados.

En un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a una instalación de proceso apropiada para llevar a cabo el proceso de la invención. La presente instalación de proceso y el proceso según se lleva a cabo en dicha instalación de proceso se presentan particularmente en las Figuras 1-4 (Figuras 1-4).

Por consiguiente, la presente invención provee una instalación de proceso para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende

una unidad de destilación de crudo (10) que comprende una entrada para petróleo crudo (100) y al menos una salida para uno o más de nafta, queroseno y gasóleo (310);

un hidrocraqueador (20) que comprende una entrada para una alimentación de hidrocraqueador (301), una salida para etano (240), una salida para GLP (210) y una salida para BTX (600); una unidad de aromatización (91) que comprende una entrada para el GLP producido por la instalación de proceso integrado y una salida para BTX (610) y

un craqueador de etano (31) que comprende una entrada para el etano producido por la instalación de proceso petroquímico integrado y una salida para etileno (510),

en donde dicha alimentación de hidrocraqueador comprende:

uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la unidad de destilación de petróleo crudo (10); y

destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos por la instalación de proceso petroquímico integrado.

El presente aspecto de la presente invención se presenta en la Figura 1 (Figura 1).

Según su uso en la presente memoria, el término "una entrada para X" o "una salida de X", en donde "X" es una fracción de hidrocarburos dada o similares se refiere a una entrada o salida para una corriente que comprende dicha fracción de hidrocarburos o similares. En caso de que una salida para X se conecte directamente a una unidad de refinería aguas abajo que comprende una entrada para X, dicha conexión directa puede comprender unidades adicionales como, por ejemplo, intercambiadores de calor, unidades de separación y/o purificación para eliminar componentes no deseados comprendidos en dicha corriente y similares.

Si, en el contexto de la presente invención, una unidad de refinería se alimenta con más de una corriente de alimentación, dichas corrientes de alimentación pueden combinarse para formar una sola entrada hacia la unidad de refinería o pueden formar entradas separadas a la unidad de refinería.

La unidad de destilación de crudo (10) preferiblemente además comprende una salida para la fracción de gases (230). El etano producido por el hidrocraqueo (240) y el etano comprendido en la fracción de gases obtenida por la destilación de petróleo crudo y el etano derivado de la unidad de refinería producido en el proceso integrado diferente de aquel producido por hidrocraqueo (241) pueden combinarse para formar la entrada para el etano producido por la instalación de proceso integrado. El GLP producido por hidrocraqueo (210) y el GLP comprendido en la fracción de gases obtenida por destilación de petróleo crudo y el GLP derivado de la unidad de refinería producido en el proceso integrado diferente de aquel producido por hidrocraqueo (221) pueden combinarse para formar la entrada para el GLP producido por la instalación de proceso petroquímico integrado. Además, uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la unidad de destilación de petróleo crudo (310) pueden combinarse con destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en la instalación de proceso petroquímico integrado (320) para formar la entrada para una alimentación de hidrocraqueador (301).

Preferiblemente, la instalación de proceso de la presente invención comprende:

una unidad de apertura del anillo aromático (22) que comprende una entrada para uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo (330) y destilado medio derivado de la unidad de refinería (331) y una salida para el GLP producido por la apertura del anillo aromático (222) y una salida para el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático (322). El presente aspecto de la presente invención se presenta en la Figura 2 (Figura 2). La unidad de apertura del anillo aromático (22) puede además producir etano que puede someterse a craqueo de etano para producir etileno.

En la presente realización, el hidrocraqueador (20) preferiblemente comprende una entrada para una alimentación de hidrocraqueador que comprende nafta producida por la unidad de destilación de petróleo crudo (311), que preferiblemente se combina con el destilado ligero derivado de la unidad de refinería producido por la instalación de proceso petroquímico integrado (321).

Además, la unidad de destilación de crudo (10) puede comprender una o más salidas para la fracción de gases (230), nafta (311), uno o más de queroseno y gasóleo (330), y residual (400); es preciso ver la Figura 4.

La instalación de proceso de la presente invención puede además comprender una unidad de mejora del residual (40) que comprende una entrada para el residual (400) y destilado pesado derivado de la unidad de refinería (401) y una salida para el GLP producido por la mejora del residual (223), una salida para el destilado ligero producido por la mejora del residual (323) y una salida para el destilado medio producido por la mejora del residual (333). La unidad de mejora del residual (40) puede además comprender una salida para el destilado pesado producido por la mejora del residual (420) que puede reciclarse a la unidad de mejora del residual (40) para mejorar más dicho destilado pesado. La unidad de mejora del residual (40) puede además producir etano que puede someterse a craqueo de etano para producir etileno.

Preferiblemente, la instalación de proceso de la presente invención comprende al menos dos hidrocraqueadores distintos, en donde el primer hidrocraqueador (23) ("hidrocraqueador de alimentación") que comprende una entrada para nafta (311) y una salida para etano producido por el hidrocraqueo de alimentación (242), una salida para el GLP producido por el hidrocraqueo de alimentación (212) y una salida para BTX (600); y el segundo hidrocraqueador (24) ("hidrocraqueador de gasolina") que comprende una entrada para al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería (325) y una salida para etano producido por el hidrocraqueo de la gasolina (243), una salida para el GLP producido por el hidrocraqueo de la gasolina (213) y una salida para BTX (600). El presente aspecto de la presente invención se presenta en la Figura 3 (Figura 3).

El hidrocraqueador de alimentación (23) preferiblemente comprende una entrada para una alimentación de hidrocraqueador que comprende nafta producida por la unidad de destilación de petróleo crudo (311), que puede combinarse con el destilado ligero derivado de la unidad de refinería producido por la instalación de proceso petroquímico integrado (321), preferiblemente el destilado ligero derivado de la unidad de refinería teniendo un contenido de aromáticos relativamente bajo.

Preferiblemente, la instalación de proceso de la presente invención además comprende:

una unidad de separación de gases (50) que comprende una entrada para gases producidos en el proceso integrado (211), una salida para etano (240) y una salida para GLP (200);

un craqueador de etano (31) que comprende una entrada para etano (240) y una salida para etileno (510); y

una unidad de aromatización (91) que comprende una entrada para GLP (200) y una salida para BTX producido por aromatización (610). El presente aspecto de la presente invención se presenta en la Figura 4 (Figura 4). Por consiguiente, el etano y el GLP producidos en una o más unidades de refinería comprendidas en la instalación de proceso de la presente invención pueden combinarse en una corriente gaseosa mixta, para gases producidos en el proceso integrado (211), o puede ser en la forma de corrientes separadas.

La unidad de separación de gases (50) puede además comprender una salida para metano (701). El craqueador de etano (31) puede además comprender una salida para hidrógeno producido por el craqueo de etano (810) y una salida para metano producido por el craqueo de etano (710). La unidad de aromatización (91) puede además comprender una salida para el hidrógeno producido por aromatización (610).

La unidad de separación de gases (50) puede además comprender una salida para hidrocarburos C3 y/o C4 separados (560), que no se encuentran sujetos a aromatización. Dichos hidrocarburos C3 y/o C4 pueden usarse para diferentes propósitos como, por ejemplo, una alimentación para síntesis de olefinas.

La presente invención además provee el uso de la instalación de proceso según la presente invención para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden olefinas y BTX.

Una característica preferida adicional de la presente invención es que todos los productos no deseados como, por ejemplo, petroquímicos de valor no alto pueden reciclarse a la unidad apropiada para convertir dicho producto no deseado en un producto deseado (p.ej., un petroquímico de alto valor) o en un producto que sea apropiado como alimentación a una unidad diferente. El presente aspecto de la presente invención se presenta en la Figura 4 (Figura 4). Por consiguiente, el destilado ligero producido por la mejora del residual (323), que tiene un contenido de aromáticos relativamente bajo, puede reciclarse al hidrocraqueo, preferiblemente hidrocraqueo de alimentación. Además, el destilado medio producido por la mejora del residual (333) puede reciclarse al hidrocraqueo, preferiblemente a la apertura del anillo aromático.

En el proceso e instalación de proceso de la presente invención, todo el metano producido se recoge y se somete, preferiblemente, a un proceso de separación para proveer gas combustible. Dicho gas combustible se usa, preferiblemente, para proveer el calor de proceso en la forma de gases combustibles calientes producidos por la quema del gas combustible o por la formación de vapor. De manera alternativa, el metano puede someterse a la reformación de vapor para producir hidrógeno. Asimismo, los productos derivados no deseados producidos por, p.ej., craqueo a vapor, pueden reciclarse. Por ejemplo, el aceite de negro de humo y el destilado craqueado producidos por el craqueo a vapor pueden reciclarse a la apertura del anillo aromático.

Las diferentes unidades que funcionan en el proceso o instalación de proceso de la presente invención se integran además por la alimentación del hidrógeno producido en ciertos procesos como, por ejemplo, en la síntesis de olefinas, como una corriente de alimentación a procesos que necesitan hidrógeno como una alimentación como, por ejemplo, el hidrocraqueo. En caso de que el proceso y la instalación de proceso sean un consumidor neto de hidrógeno (a saber, durante el inicio del proceso o instalación de proceso o porque todos los procesos de consumo de hidrógeno consumen más hidrógeno que el producido por todos los procesos de producción de hidrógeno), la reformación de metano adicional o gas combustible que el gas combustible producido por el proceso o instalación de proceso de la presente invención puede requerirse.

Las siguientes referencias numerales se usan en las Figuras 1-4:

10 unidad de destilación de crudo

20 unidad de hidrocraqueador

22 unidad de apertura del anillo aromático (mantiene un anillo aromático intacto)

23 hidrocraqueador de alimentación (desviado hacia GLP)

24 hidrocraqueador de gasolina (desviado hacia BTX)

31 craqueador de etano

40 unidad de mejora del residual, preferiblemente un hidrocraqueador de residual

50 unidad de separación de gases

91 aromatización

100 petróleo crudo

200 GLP producido en el proceso integrado

210 GLP del hidrocraqueo

211 etano y GLP producidos en el proceso integrado

212 GLP del hidrocraqueo de alimentación

213 GLP de gasolina

221 GLP producido en el proceso integrado de manera diferente que por hidrocraqueo

222 GLP producido por la apertura del anillo aromático

223 GLP producido por la mejora del residual

230 gases ligeros producidos por la unidad de destilación de crudo

240 etano

241 etano producido en el proceso integrado de manera diferente que por hidrocraqueo

242 etano del hidrocraqueo de alimentación

243 etano de gasolina

244 etano producido por la mejora del residual

301 alimentación de hidrocraqueador

302 alimentación de apertura del anillo aromático

310 uno o más de nafta, queroseno y gasóleo (producidos por la destilación de petróleo crudo)

311 nafta (producida por la destilación de petróleo crudo)

320 destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería (producidos en el proceso integrado)

321 destilado ligero derivado de la unidad de refinería (producido en el proceso integrado)

322 destilado ligero derivado de la apertura del anillo aromático

323 destilado ligero derivado de la mejora del residual

325 al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería

330 uno o más de queroseno, diésel y gasóleo (producidos por la destilación de petróleo crudo)

331 al menos una porción del destilado medio derivado de la unidad de refinería

333 destilado medio derivado de la mejora del residual

400 residual

401 destilado pesado derivado de la unidad de refinería

420 destilado pesado producido por la mejora del residual

510 etileno producido por el craqueo de etano

560 hidrocarburos C3 y/o C4 separados

600 BTX

610 BTX producido por aromatización

701 metano producido por la separación de gases

710 metano producido por el craqueo de etano

810 hidrógeno producido por el craqueo de etano

850 hidrógeno producido por aromatización

Es preciso notar además que el término "que comprende(n)" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se comprenderá que la descripción de un producto que comprende ciertos componentes también describe un producto que consiste en dichos componentes. De manera similar, también se comprenderá que la descripción de un proceso que comprende ciertas etapas también describe un proceso que consiste en dichas etapas.

La presente invención se describirá ahora en mayor detalle por los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplo 1 (comparativo)

Los datos experimentales según se proveen en la presente memoria se han obtenido por el modelado del diagrama de flujo en Aspen Plus. Las cinéticas de craqueo a vapor se ha tomado en cuenta rigurosamente (software para cálculos de pizarras de productos del craqueador a vapor). Las siguientes condiciones de la caldera del craqueador a vapor se han aplicado: calderas de etano y propano: COT (Temperatura de Salida del Serpentín) = 845 °C y relación vapor-aceite = 0,37, calderas de C4 y calderas de líquido: Temperatura de Salida del Serpentín = 820 °C y relación vapor-aceite = 0,37. Para el hidrocraqueo de alimentación, se ha usado un esquema de reacción que se basa en datos experimentales. Para la apertura del anillo aromático seguida del hidrocraqueo de la gasolina se ha usado un esquema de reacción en el cual todos los compuestos multiaromáticos se han convertido en BTX y GLP y todos los compuestos nafténicos y parafínicos se han convertido en GLP. Las pizarras de productos de la deshidrogenación de propano y deshidrogenación de butano se han basado en datos de la bibliografía. El hidrocraqueador de residual se ha modelado según datos de la bibliografía.

En el Ejemplo 1, el petróleo crudo ligero árabe se destila en una unidad de destilación atmosférica. Primero, la fracción de nafta de la destilación se convierte en una unidad FHC para producir BTX (producto), etano y GLP (intermedio). Dicho GLP se separa en fracciones de propano y butano que se craquean a vapor. Asimismo, el etano se craquea a vapor. Además, el queroseno y fracciones de gasóleo (punto de corte 350 °C) se someten a la apertura del anillo aromático que funciona en condiciones de proceso para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la unidad de apertura del anillo aromático se trata además en una unidad GHC para producir BTX (producto), etano y GLP (intermedio). Dicho GLP se separa en fracciones de propano y butano. El etano se introduce en un craqueador a vapor mientras el propano y butano se alimentan a una unidad de deshidrogenación de propano y a una unidad de deshidrogenación de butano, respectivamente, con selectividades finales de propano a propileno de 90%, y n-butano a n-buteno de 90% e i-butano a i-buteno de 90%.

Además, la parte pesada del efluente de craqueador (alimentación de resina C9, destilado craqueado y aceite de negro de humo) se recicla al hidrocraqueador de residual. La conversión final en el hidrocraqueador de residual es cercana a la finalización (el paso del hidrocraqueador de residual es de 1,7% en peso del crudo).

La Tabla 1 según se provee en la presente memoria más abajo muestra la pizarra total de productos del complejo general en % en peso del crudo total. La pizarra de productos también contiene el paso del hidrocraqueador.

Para el ejemplo 1, la producción de BTXE es de 17,3% en peso de la alimentación total.

Ejemplo 2 (comparativo)

En el Ejemplo 2, el petróleo crudo ligero árabe se destila en una unidad de destilación atmosférica. Primero, la nafta de la destilación de crudo se trata en una unidad de reformador catalítico. Los ligeros del reformador, que contienen hidrógeno, metano, etano y GLP se envían al craqueador a vapor, el etano y GLP se craquean a vapor. El reformado de nafta se envía a la unidad de tratamiento de gasolina del craqueador a vapor. Además, las fracciones de queroseno y gasóleo (punto de corte 350 °C) de la destilación de crudo se redistribuyen en una unidad de desaromatización en 2 corrientes, una corriente que contiene todos los componentes aromáticos, y la otra que contiene todos los naftenos, iso y normal-parafinas. La corriente de componentes aromáticos se somete a la apertura del anillo aromático que funciona en condiciones de proceso para mantener 1 anillo aromático (BTX), mientras las fracciones nafténica y parafínica en la alimentación se convierten en GLP (intermedio). Dicho GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean a vapor. La corriente de la unidad de desaromatización que contiene todos los naftenos, iso y normal-parafinas se craquea a vapor.

Además, la parte pesada del efluente de craqueador (alimentación de resina C9, destilado craqueado y aceite de negro de humo) se recicla a la unidad de apertura del anillo aromático.

El residual se mejora en un hidrocraqueador de residual para producir gases, destilado ligero, destilado medio, destilado pesado y la parte inferior. Los gases producidos por el hidrocraqueo de residual se craquean a vapor.

El destilado ligero y destilado medio producidos por el hidrocraqueo de residual se envían a la unidad de desaromatización y siguen las mismas rutas de tratamiento que las fracciones de queroseno y gasóleo de la torre de destilación de crudo.

El destilado pesado y parte inferior del hidrocraqueador se envían a la unidad FCC, para producir ligeros y nafta FCC. Los ligeros se envían al craqueador a vapor donde las olefinas en los ligeros se separan del GLP. Dicho GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean a vapor. La nafta FCC se envía a la unidad de tratamiento de gasolina del craqueador a vapor. El LCO (aceite de ciclo ligero) de la unidad FCC se recicla a la unidad de apertura del anillo aromático.

Los datos experimentales según se proveen en la presente invención se han obtenido por modelado del diagrama de flujo en Aspen Plus. Las cinéticas del craqueo a vapor se ha tomado en cuenta rigurosamente (software para cálculos de pizarra de productos de craqueador a vapor). Las siguientes condiciones de la caldera de craqueador a vapor se han aplicado: calderas de etano y propano: COT (Temperatura de Salida del Serpentín) = 845 °C y relación vapor-aceite = 0,37, calderas de C4 y calderas de líquido: Temperatura de Salida del Serpentín = 820 °C y relación vapor-aceite = 0,37. La unidad de desaromatización se ha modelado como un divisor en 2 corrientes, una corriente que contiene todos los componentes aromáticos y la otra corriente que contiene todos los componentes nafténicos, normal-parafínicos e iso. La unidad de reformador catalítico se ha modelado según datos de la bibliografía. Para el hidrocraqueo de la gasolina, se ha usado un esquema de reacción que se basa en datos experimentales. Para la apertura del anillo aromático se ha usado un esquema de reacción en el cual todos los compuestos aromáticos se han convertido en BTX y GLP y todos los compuestos nafténicos y parafínicos se han convertido en GLP. La unidad de hidrocraqueador de residual y la unidad FCC se han modelado según los datos de la bibliografía.

La Tabla 1 según se provee en la presente memoria más abajo muestra la pizarra total de productos del complejo general en % en peso del crudo total. La pizarra de productos también contiene el paso del hidrocraqueador de residual y el coque de la unidad FCC (4% en peso del crudo).

Para el ejemplo 2, la producción de BTXE es de 32,3% en peso de la alimentación total.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 es idéntico al Ejemplo 1, excepto por lo siguiente:

Los hidrocarburos C3 y C4 (con la excepción de butadieno) generados en diferentes unidades del complejo total se alimentan en una unidad de aromatización donde BTXE (producto), aromáticos C9+ y gases se producen. El etano contenido en la salida gaseosa de la unidad de aromatización se separa y alimenta al craqueador a vapor de etano.

Patrones de diferente rendimiento debido a variaciones en la composición de materia prima (p.ej., contenido de olefinas) se han obtenido de la bibliografía y se aplican en el modelo para determinar la pizarra de productos con límite de batería (Tabla 1).

El equilibrio de hidrógeno es mucho más positivo en el Ejemplo 3 que en los Ejemplos 1 y 2: Superávit H2 de 0,95% en peso de la alimentación total en comparación con 0,08% en peso de la alimentación total (Ejemplo 1) y 0,61% en peso de la alimentación total (Ejemplo 2).

Para el Ejemplo 3, el rendimiento de BTXE es de 41,4% en peso de la alimentación total.

Tabla 1. Pizarra de productos con límites de batería

PRODUCTOS	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	% en peso de alimentación	% en peso de alimentación	% en peso de alimentación
Paso	1,6%	3,9%	1,7%
CO/CO2	0,1%	0,1%	0,1%
Hidrógeno	3,7%	2,0%	4,3%
Metano	5,0%	10,9%	16,1%
Etileno	20,8%	25,6%	32,3%
Propileno	41,3%	16,1%	2,6%

Butadieno	0,5%	2,6%	1,1%
1-buteno	7,7%	3,4%	0,1%
i-buteno	2,0%	2,0%	0,0%
Isopreno	0,0%	0,3%	0,0%
CPTD	0,1%	0,9%	0,2%
Benceno	3,9%	11,3%	12,4%
Tolueno	8,4%	12,9%	20,2%
Xilenos	5,0%	7,9%	6,8%
Etilbenceno	0,1%	0,1%	2,0%
BTXE TOTAL	17,3%	32,3%	41,4%

* Las cantidades de hidrógeno que se muestran en la Tabla 1 representan el hidrógeno producido en el sistema y no la pizarra de productos con límite de batería.

REIVINDICACIONES

1. Proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende destilación de petróleo crudo, hidrocraqueo, aromatización y pirólisis, cuyo proceso comprende someter una alimentación de hidrocraqueador a hidrocraqueo para producir etano, GLP y BTX, someter el GLP a aromatización y someter el etano producido en el proceso a pirólisis, en donde dicha alimentación de hidrocraqueador comprende:

uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso; y

destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde dicho proceso comprende someter el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o nafta a hidrocraqueo y someter uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería a la apertura del anillo aromático.

3. El proceso según la reivindicación 2, cuyo proceso comprende:

(a) someter petróleo crudo a la destilación de petróleo crudo para producir nafta, queroseno, gasóleo y residual;

(b) someter el residual a la mejora del residual para producir etano, GLP, destilado ligero y destilado medio;

(c) someter el destilado medio producido por la mejora del residual y uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo a la apertura del anillo aromático para producir etano, GLP y destilado ligero;

(d) someter el destilado ligero producido por la mejora del residual, el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático y nafta al hidrocraqueo de la gasolina para producir etano, GLP y BTX;

(e) someter el GLP producido en el proceso integrado a aromatización para producir etano y BTX; y

(f) someter el etano producido en el proceso integrado a pirólisis para producir etileno.

4. El proceso según la reivindicación 3, en donde la mejora del residual es el hidrocraqueo de residual.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos 50% en peso de la nafta, queroseno y gasóleo combinados producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso se somete a hidrocraqueo.

6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dicha pirólisis comprende el calentamiento del etano en presencia de vapor hasta una temperatura de 750-900 °C con tiempo de permanencia de 50-1.000 milisegundos a una presión de atmosférica a manométrica de 175 kPa.

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 que además comprende someter la nafta a un primer proceso de hidrocraqueo para producir etano, GLP y BTX y someter al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería a un segundo proceso de hidrocraqueo para producir etano, GLP y BTX.

8. El proceso según la reivindicación 7, en donde dicho primer hidrocraqueo comprende poner en contacto la nafta en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocraqueo de la gasolina en condiciones de hidrocraqueo de la gasolina, en donde el catalizador de hidrocraqueo de la gasolina comprende 0,1-1% en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO_2) frente a alúmina (Al_2O_3) de 5-200 y en donde

las condiciones de hidrocraqueo de la gasolina comprenden una temperatura de 400-580 °C, una presión manométrica de 300-5.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}.

9. El proceso según la reivindicación 8, en donde dicho segundo hidrocraqueo comprende poner en contacto el destilado ligero derivado de la unidad de refinería en presencia de hidrógeno con un catalizador de hidrocraqueo de alimentación en condiciones de hidrocraqueo de alimentación, en donde

el catalizador de hidrocraqueo de alimentación comprende 0,1-1% en peso de metal de hidrogenación en relación con el peso total de catalizador y una zeolita que tiene un tamaño de poro de 5-8 Å y una relación molar de sílice (SiO_2) frente a alúmina (Al_2O_3) de 5-200 y en donde las condiciones de hidrocraqueo de alimentación comprenden una temperatura de 300-550 °C, una presión manométrica de 300-5.000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}.

10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2-9, en donde dicha apertura del anillo aromático comprende poner en contacto el único o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería en presencia de hidrógeno con un catalizador de apertura del anillo aromático en condiciones de apertura del anillo aromático, en donde

el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un metal de transición o componente de sulfuro de metal y un soporte, que preferiblemente 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 soportado sobre un sólido ácido, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas y en donde

las condiciones de apertura del anillo aromático comprenden una temperatura de 100-600 °C, una presión de 1-12 MPa.

11. El proceso según la reivindicación 10, en donde el catalizador de apertura del anillo aromático comprende un catalizador de hidrogenación de aromáticos que comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, W y Mo sobre un soporte refractario; y un catalizador de escisión de anillo que comprende un metal de transición o componte de sulfuro de metal y un soporte y en donde las condiciones para la hidrogenación de aromáticos comprenden una temperatura de 100-500 °C, una presión de 2-10 MPa y la presencia de 1-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) y en donde la escisión del anillo comprende una temperatura de 200-600 °C, una presión de 1-12 MPa y la presencia de 1-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos).

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde la aromatización comprende poner en contacto el GLP con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en donde

el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, que opcionalmente además comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt y en donde

las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 400-600 °C, una presión manométrica de 100-1.000 kPa, y una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-20 h^{-1}.

13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde el proceso además produce metano y en donde dicho metano se usa como gas combustible para proveer calor de proceso.

14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde la pirólisis y/o aromatización además producen hidrógeno y en donde dicho hidrógeno se usa en el hidrocraqueo.

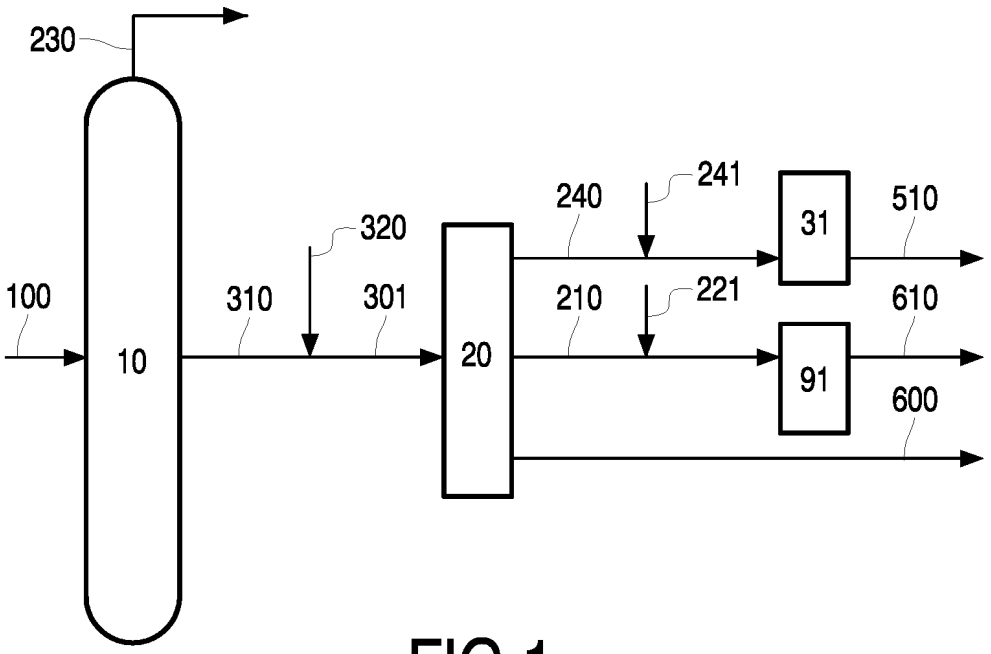
230
100
10
310
320
301
20
240
241
210
221
31
91
510
610
600

FIG.1

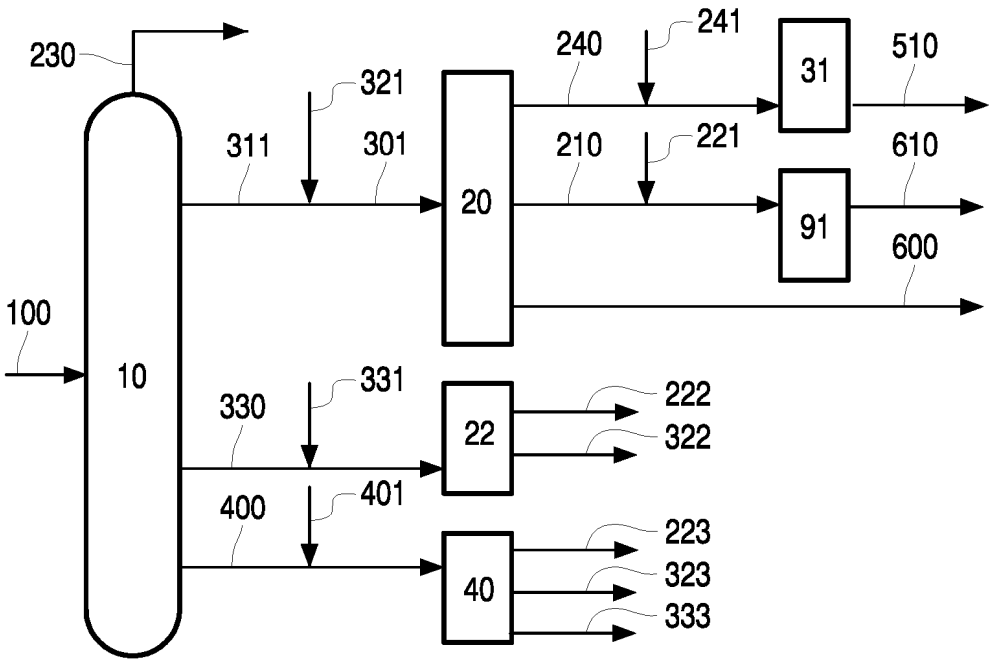
230
100
10
311
321
301
20
240
241
210
221
31
91
510
610
600
330
331
22
222
322
400
401
40
223
323
333

FIG.2

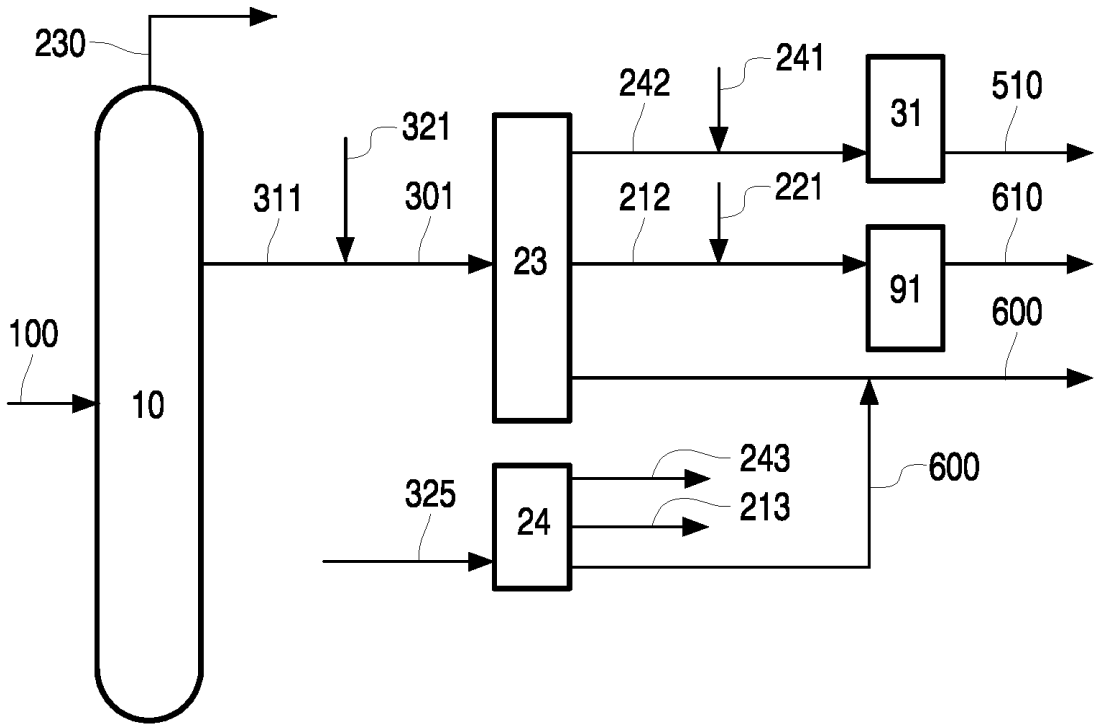
230
241
242
31
510
321
311
301
212
221
610
23
91
100
600
10
243
600
325
24
213

FIG.3

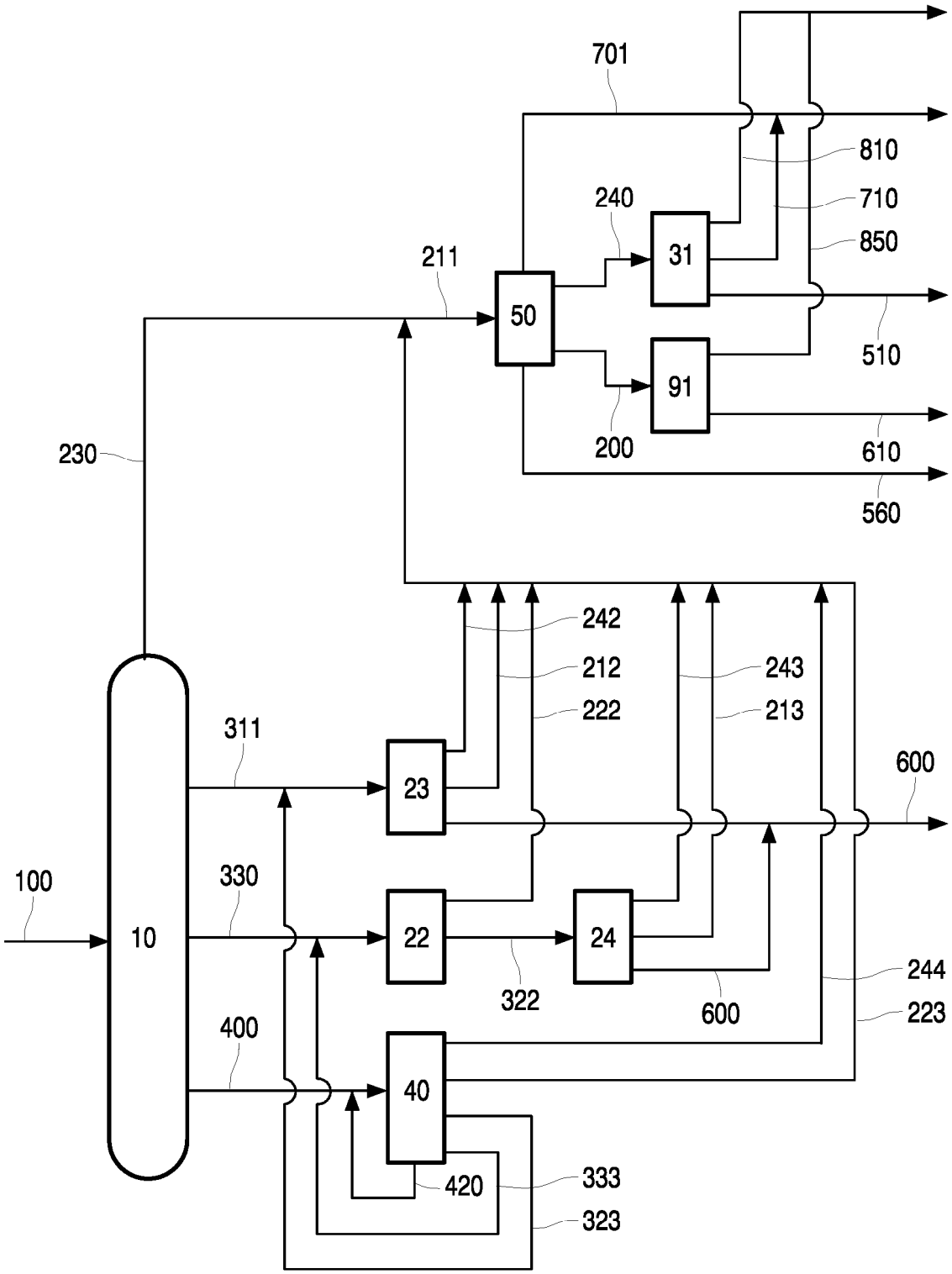
701
810
710
850
240
31
211
50
510
91
200
610
230
560
242
212
243
222
213
311
23
600
100
330
10
22
24
244
322
600
223
400
40
420
333
323

FIG.4