

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 817**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 69/00</b>	(2006.01)	<b>C10G 45/58</b>	(2006.01)
<b>C10G 47/00</b>	(2006.01)	<b>C10G 9/00</b>	(2006.01)
<b>C10G 49/26</b>	(2006.01)		
<b>C10G 35/04</b>	(2006.01)		
<b>C10G 11/02</b>	(2006.01)		
<b>C10G 35/24</b>	(2006.01)		
<b>C10G 69/10</b>	(2006.01)		
<b>C10G 69/04</b>	(2006.01)		
<b>C10G 45/02</b>	(2006.01)		
<b>C10G 45/44</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014 PCT/EP2014/079223**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128042**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14819025 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3110922**

54 Título: **Un método de control del suministro y distribución de gas de hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería integrada con plantas de olefinas y aromáticos**

30 Prioridad:

**25.02.2014 EP 14156632**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.02.2019**

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 701 817 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

Un método de control del suministro y distribución de gas de hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería integrada con plantas de olefinas y aromáticos.

5 La presente invención se refiere a un método de control del suministro y distribución de gas hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería integrada con plantas de olefinas y aromáticos para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos. Más en detalle, la presente invención se refiere a un proceso para convertir hidrocarburos en olefinas y BTXE, comprendiendo el proceso de conversión la integración de unidades de proceso que consumen hidrógeno con unidades de proceso que producen hidrógeno.

10 La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2012/024752 se refiere a un proceso integrado de múltiples etapas para la producción de nafta de alto octanaje a partir de una materia básica de hidrocarburo, que comprende aislar una nafta hidrocraqueada a partir de un efluente de zona de reacción de hidrocraqueo, proporcionando al menos una parte de la nafta hidrocraqueada a una zona de reacción de regeneración que contiene un catalizador de regeneración, poner en contacto la al menos una parte de la nafta hidrocraqueada con un catalizador de regeneración en condiciones de reacción de regeneración y producir una corriente rica en hidrógeno y una nafta reformada, y d. pasar la corriente rica en hidrógeno a la zona de reacción de hidrocraqueo. Esta referencia no se refiere a plantas que generan olefinas específicas. Las condiciones de reacción de hidrocraqueo se establecen para conseguir una conversión diana de más de un 30 % de la materia básica de hidrocarburo dentro de la zona de reacción de hidrocraqueo, en la que el valor de un 30 % se basa en la conversión de la materia básica de hidrocarburo en nafta.

20 La patente de Estados Unidos n.º 3.972.804 se refiere a un método para controlar la relación molar de hidrógeno/hidrocarburo y el sistema de control en procesos para la conversión catalítica de hidrocarburos en una atmósfera que contiene hidrógeno, en cuyos procesos se produce el consumo de hidrógeno, concretamente el sistema de control de hidrógeno de una única unidad que consume hidrógeno. En todos estos procesos, como en la mayoría de los procesos de producción de hidrógeno tales como regenerador catalítico, una técnica habitualmente practicada implica la utilización de una fase de vapor rica en hidrógeno reciclada para combinar con la carga de hidrocarburo reciente a la zona de reacción. De acuerdo con esta referencia, se detecta una composición madre de carga o una composición de producto característica y se detecta la concentración de hidrógeno dentro de la fase de vapor introducida en la zona de reacción con la materia básica. Las señales de salida representativas apropiadas se transmiten a un comparador/ordenador que a su vez genera señales de salida de ordenador que se transmiten según lo necesario para ajustar la intensidad de la zona de reacción (temperatura y presión), el flujo de reserva de carga y el flujo de gas de reciclado para regular la relación molar de hidrógeno/hidrocarburo mientras se consigue simultáneamente la calidad y/o cantidad del producto deseado. Con respecto a procesos que consumen hidrógeno, se transmiten señales de salida del comparador para regular la cantidad de hidrógeno de reposición introducido en el proceso desde una fuente externa y el flujo de cualquier corriente de inactivación de la temperatura de la zona de reacción requerida. En un proceso que consume hidrógeno, tal como hidrocraqueo, esa parte del efluente de la zona de reacción separada, que contiene hidrógeno es insuficiente, y debe complementarse para reponer hidrógeno desde una fuente adecuada externa del proceso, es decir, regenerador catalítico que produce una abundancia de hidrógeno.

40 El artículo "Modelling and optimisation for design of hydrogen networks for multi-period operation", Ahmad M. I. *et al.*, Journal of cleaner production, Elsevier, NL, vol. 18, n.º 9, 1 de junio de 2010 (01-06-2010), páginas 889-899 se refiere a un diseño de circuitos de hidrógeno flexibles que pueden permanecer óptimamente funcionales en múltiples periodos de funcionamiento, también identificado como flexibilidad. Esta referencia se refiere únicamente a operaciones de refinería. La metodología propuesta para el diseño de múltiples periodos de circuitos de hidrógeno puede tener en cuenta diferencias de presión, la capacidad máxima del equipo existente y la ubicación óptima de un nuevo equipo tal como compresores. Un circuito de hidrógeno puede describirse como un sistema de procesos de refinería que interactúan entre sí mediante la distribución de hidrógeno. Estos procesos de refinería pueden clasificarse en dos categorías, es decir, productores de hidrógeno y consumidores de hidrógeno, basándose en su contribución al circuito de hidrógeno. Los productores de hidrógeno son unidades que suministran hidrogeno al sistema de distribución de hidrógeno, tal como la planta de hidrógeno y la unidad de regenerador catalítico. El proceso de regenerador catalítico produce hidrógeno como subproducto de reacciones de ciclación y deshidrogenación de moléculas hidrocarbonadas para aumentar el contenido aromático y el octanaje de los productos de nafta. Los consumidores de hidrógeno son procesos de conversión, tales como el proceso de hidrocraqueo para mejorar las fracciones de hidrocarburo pesado, procesos de hidrotratamiento para satisfacer las especificaciones de combustible más limpio, plantas de lubricante, el proceso de isomerización y las unidades de hidrodesealquilación. Estos procesos emplean hidrógeno como reactivo para mejorar la calidad de los productos de refinería. Entre todos los procesos que consumen hidrógeno, los procesos de hidrocraqueo e hidrotatamiento son los consumidores de hidrógeno principales.

60 La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2006/287561 se refiere a un proceso para aumentar la producción de hidrocarburos de olefina ligera C2-C4 mediante la integración de un proceso para producir una mezcla de hidrocarburos aromáticos y gas licuado de petróleo (LPG) desde una mezcla de hidrocarburo y un proceso para producir una materia básica de hidrocarburo que puede usarse como materia básica en el proceso anterior.

La patente de Estados Unidos n.º 4.137.147 se refiere a un proceso para fabricar etileno y propileno a partir de una carga que tiene un punto de destilación inferior a aproximadamente 360 °C y contiene al menos parafinas normales e isoparafinas que tienen al menos 4 átomos de carbono por molécula, en el que: la carga se somete a una reacción de hidrogenólisis en una zona de hidrogenólisis, en presencia de un catalizador, (b) los efluentes de la reacción de hidrogenólisis se suministran a una zona de separación desde la que se descarga (i) de la parte superior, metano y posiblemente hidrógeno, (ii) una fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos con 2 y 3 átomos de carbono por molécula y (iii) del fondo una fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos con al menos 4 átomos de carbono por molécula (c) únicamente la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos con 2 y 3 átomos de carbono por molécula se suministra a una zona de craqueo por vapor, en presencia de vapor, para transformar al menos una parte de los hidrocarburos con 2 y 3 átomos de carbono por molécula en hidrocarburos monoolefínicos; la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos con al menos 4 átomos de carbono por molécula, obtenidos del fondo de la zona de separación, se suministra a una segunda zona de hidrogenólisis donde se trata en presencia de un catalizador, el efluente de la segunda zona de hidrogenólisis se suministra a una zona de separación para descargar, por un lado, los hidrocarburos con al menos 4 átomos de carbono por molécula que se reciclan al menos parcialmente a la segunda zona de hidrogenólisis y, por otro lado, una fracción que consiste esencialmente en una mezcla de hidrógeno, metano e hidrocarburos saturados con 2 y 3 átomos de carbono por molécula; una corriente de hidrógeno y una corriente de metano se separan de la mezcla y se suministra a la zona de craqueo por vapor los hidrocarburos de la mezcla con 2 y 3 átomos de carbono, junto con la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos con 2 y 3 átomos de carbono por molécula recuperados de la zona de separación después de la primera zona de hidrogenólisis. En la salida de la zona de craqueo por vapor se obtienen, por tanto, además de una corriente de metano e hidrógeno y una corriente de hidrocarburos parafínicos con 2 y 3 átomos de carbono por molécula, olefinas con 2 y 3 átomos de carbono por molécula y productos con al menos 4 átomos de carbono por molécula.

La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2005/101814 se refiere a un proceso para mejorar el contenido de parafina de una materia básica de una unidad de craqueo por vapor, que comprende: pasar una corriente de alimentación que comprende hidrocarburos C5 a C9 incluyendo parafinas normales C5 a C9 en un reactor de abertura de anillo, comprendiendo el reactor de abertura de anillo un catalizador que funciona en condiciones para convertir los hidrocarburos aromáticos en naftenos y un catalizador que funciona en condiciones para convertir naftenos en parafinas, y producir una segunda corriente de alimentación; y pasar al menos una parte de la segunda corriente de alimentación a una unidad de craqueo por vapor. El reactor de abertura de anillo incluye hidrogenación para convertir compuestos aromáticos en naftenos. Se suministra hidrógeno al reactor de abertura de anillo para la hidrogenación, en el que una fuente de hidrógeno disponible a usar en el reactor de abertura de anillo es de la unidad de craqueo por vapor que genera hidrógeno como subproducto del proceso de craqueo. La corriente del proceso de abertura de anillo puede pasarse a la unidad de craqueo por vapor para la conversión de las parafinas en etileno y propileno, y la unidad de craqueo por vapor, además de general olefinas ligeras, genera un subproducto conocido como gasolina de pirólisis (pygas), en el que el pygas que abandona la unidad de craqueo por vapor se pasa al reactor de abertura de anillo para aumentar la producción de olefina ligera a partir de una corriente de alimentación de nafta.

Convencionalmente, se procesa petróleo crudo, mediante destilación en varios cortes tales como nafta, gasóleos y residuos. Cada uno de estos cortes tiene varios usos potenciales tales como para producir combustibles de transporte tales como gasolina, gasóleo y queroseno o como suministro para algunos productos petroquímicos y otras unidades de procesamiento.

Los cortes de petróleo crudo ligero tales como nafta y algunos gasóleos pueden usarse para producir olefinas ligeras y compuestos aromáticos de un solo anillo mediante procesos tales como craqueo por vapor en que la corriente de alimentación de hidrocarburo se evapora y se diluye con vapor y después se expone a una temperatura muy elevada (de 750 °C a 900 °C) en tubos de horno (reactor) de tiempos de residencia cortos (<1 segundo). En dicho proceso, las moléculas hidrocarbonadas en el suministro se transforman en moléculas más cortas (de media) y moléculas con menores relaciones de hidrógeno a carbono (tales como olefinas y productos aromáticos) en comparación con las moléculas de suministro. Este proceso también genera hidrógeno como subproducto útil y cantidades significativas de coproductos de menor valor tales como metano y aromáticos C9+ y especies aromáticas condensadas (que contienen dos o más anillos aromáticos con bordes compartidos).

Típicamente, las especies aromáticas más pesadas (o de mayor punto de ebullición), tales como los residuos se procesan adicionalmente en una refinería de petróleo crudo para maximizar los rendimientos de productos más ligeros (destilables) del petróleo crudo. Este procesamiento puede realizarse mediante procesos tales como hidrocrqueo (mediante el que el suministro al hidrocrqueador se expone a un catalizador adecuado en condiciones que provocan que alguna fracción de las moléculas de suministro se descomponga en moléculas hidrocarbonadas más cortas con la adición simultánea de hidrógeno). El hidrocrqueo por vapor de refinería pesado se realiza típicamente a presiones y temperaturas elevadas y, por tanto, tiene un elevado coste de capital.

Un aspecto de dicha combinación de destilación de petróleo crudo y craqueo por vapor de los cortes de destilación más ligeros es el capital y otros costes asociados con la destilación fraccionada de petróleo crudo. Los cortes de petróleo crudo más pesados (es decir, los que hierven más allá de ~350 °C) son relativamente ricos en especies aromáticas sustituidas y especialmente especies aromáticas condensadas sustituidas (que contienen dos o más

anillos aromáticos que comparten los bordes) y en condiciones de hidrocrqueo por vapor estos materiales producen cantidades sustanciales de subproductos pesados tales como aromáticos C9+ y aromáticos condensados. Por tanto, una consecuencia de la combinación convencional de destilación de petróleo crudo y craqueo por vapor es que una fracción sustancial del petróleo crudo no se procesa mediante el craqueador por vapor ya que el rendimiento de craqueo de los productos valiosos a partir de cortes más pesados no se considera suficientemente elevado, en comparación con el valor del combustible de refinería alternativo.

Otro aspecto de la tecnología analizada anteriormente es que incluso cuando se procesan únicamente cortes de petróleo crudo ligeros (tales como nafta) mediante craqueo por vapor, una fracción significativa de la corriente de suministro se convierte en subproductos pesados de bajo valor tales como aromáticos C9+ y aromáticos condensados. Con las naftas y los gasóleos típicos, estos subproductos pesados podrían constituir de un 2 a un 25 % del rendimiento del producto total (tabla VI, página 295, *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice* by Lyle F. Albright *et al.*, Academic Press, 1983). Aunque esto representa una rebaja financiera significativa de la nafta y/o el gasóleo caro en material de menor valor a escala de un craqueador por vapor convencional, el rendimiento de estos subproductos pesados no justifica típicamente la inversión de capital necesaria para mejorar estos materiales (por ejemplo, por hidrocrqueo) en corrientes que podrían producir cantidades significativas de agentes químicos de mayor valor. Esto se debe particularmente a que las plantas de hidrocrqueo tienen elevados costes de capital y, como con la mayoría de los procesos petroquímicos, el coste de capital de estas unidades típicamente aumenta con el rendimiento elevado hasta la potencia de 0,6 o 0,7. Por consiguiente, los costes de capital de una unidad de hidrocrqueo de pequeña escala se consideran normalmente demasiado elevados para justificar dicha inversión para subproductos pesados del craqueador por vapor del proceso.

Otro aspecto del hidrocrqueo convencional de corrientes de refinería pesadas tales como residuos es que estas se realizan en condiciones comprometidas elegidas para conseguir la conversión global deseada. Como las corrientes de suministro contienen una mezcla de especies con un rango de facilidad de craqueo esto provoca que alguna fracción de los productos destilables formados por hidrocrqueo de especies hidrocrqueadas de forma relativamente fácil se conviertan además en las condiciones necesarias en especies de hidrocrqueo más difíciles de hidrocrquear. Esto aumenta el consumo de hidrógeno y las dificultades de control del calor asociadas con el proceso. Esto también aumenta el rendimiento de moléculas ligeras tales como metano a costa de más especies valiosas.

Las refinerías procesan petróleos crudos en combustibles tales como gasolina, queroseno, gasóleo y fuelóleo. El crudo se destila en fracciones como nafta, destilados intermedios, gasóleos y residuos. Alguna parte o toda la fracción más pesada de los petróleos crudos (gasóleos y residuos), pueden mejorarse a fracciones menos pesadas mediante procesos como craqueo catalítico de fluidos, hidrocrqueo y coquización retardada.

El equilibrio de masa de gas hidrógeno global en una refinería es crítico para la composición del surtido de productos que puede conseguirse. Algunos procesos de refinería consumen gas hidrógeno (hidrodesulfuración, hidrodesaromatización e hidrocrqueo).

El consumo de hidrógeno está muy ligado a la calidad y composición del suministro: suministros con un alto contenido de contaminantes, tales como aquellos con una concentración mayor de compuestos insaturados (por ejemplo, fracciones de procesos térmicos, que tienen un nivel significativo de compuestos olefínicos) dan lugar a mayor consumo de hidrógeno.

Algunas unidades de refinería también generan gas hidrógeno (por ejemplo, regenerador catalítico). En general, las refinerías tienen escasez de gas hidrógeno. El déficit requerido de gas hidrógeno puede obtenerse mediante procesos como regenerador por vapor, oxidación parcial de metano o gasificación del residuo, u obtenerse de una red de gas hidrógeno.

El craqueo por vapor es un proceso petroquímico en que hidrocarburos saturados se descomponen en hidrocarburos más pequeños, a menudo insaturados. Es el método industrial principal para producir los alquenos más ligeros (o habitualmente olefinas), incluyendo etileno y propileno, y aromáticos ligeros. Las unidades craqueadoras por vapor son instalaciones en que una materia básica tal como nafta, gas licuado de petróleo (LPG), etano, propano o butano, se craquea térmicamente mediante el uso de vapor en un banco de hornos de pirólisis para producir hidrocarburos más ligeros como olefinas y aromáticos ligeros. El craqueo por vapor también produce gas hidrógeno y metano. Un craqueador por vapor consume una pequeña cantidad de su propio hidrógeno para la hidrogenación y reciclado de olefinas más pesadas. El exceso de hidrógeno se degrada principalmente en combustible o se exporta.

La deshidrogenación de propano convierte el propano en propileno y el subproducto hidrógeno. El rendimiento de propileno a partir de propano es de aproximadamente un 85-90 % en peso. Los subproductos de reacción (principalmente hidrógeno) se usan habitualmente como combustible para la reacción de deshidrogenación de propano. Como resultado, el propileno tiende a ser el único producto, salvo que exista demanda local de hidrógeno. El craqueo por hidrocrqueo de suministro/hidrocrqueo de gasolina (FHC/GHC) son procesos que hidrocrquean fracciones de nafta o fracciones de gasolina en metano, LPG y aromáticos ligeros. Los procesos de abertura de anillo aromático pueden saturar e hidrocrquear compuestos multiaromáticos e hidrodesalquilar los compuestos

monoaromáticos restantes.

En las últimas décadas las políticas ambientales y la nueva organización del mercado de combustible y destilados ligeros han dado lugar a un crecimiento significativo en la demanda de hidrógeno y la introducción de modificaciones considerables a los aspectos de producción y tecnología de las refinerías. Algunos factores que aumentan la demanda de hidrógeno son, por ejemplo: la necesidad de procesar suministros cada vez más pesados, con un aumento consecuente en el nivel de conversión y eliminación de azufre, las mayores restricciones impuestas por las regulaciones ambientales sobre el contenido de azufre en gasolinas y gasóleo, la reducción creciente en el mercado de la demanda de combustible de alto contenido de azufre, que ha hecho necesario convertir los residuos, que ya no se usan como fuelóleos, en productos más ligeros.

- 5
- 10 Un aspecto de la presente invención, por tanto, es proporcionar un método para convertir hidrocarburos en olefinas y BTXE, que es un método en que se controla bien la economía del hidrógeno.

La presente invención, por tanto, se refiere a un método de control del suministro y distribución de gas hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería integrada con plantas de olefinas y aromáticos para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos de acuerdo con la reivindicación 1.

- 15 Los autores de la presente invención descubrieron que la integración de las unidades de refinería y las plantas de olefinas, especialmente una unidad de craqueo por vapor y una o más unidades elegidas del grupo de unidad de deshidrogenación de propano (PDH), unidad de deshidrogenación de butano (BDH) y unidad PDH y BDH combinada, puede ser rentable respecto a la integración del surtido de productos global y el equilibrio de gas hidrógeno.
- 20 De acuerdo con una realización preferida, al menos un 50 % en peso, preferiblemente un 70 % en peso del suministro de la fracción de petróleo crudo se convierte en una fracción de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que comprende etano, propano y butanos. Esta conversión se refiere a la formación de LPG, es decir etano, propano y butanos, mientras que otras referencias de la técnica anterior se refieren a la formación de nafta, concretamente la conversión de una materia básica de hidrocarburo en nafta.

- 25 El presente método, por tanto, comprende establecer puntos de corte de una o más unidades de separación, tales como unidades de destilación, que establecen condiciones de funcionamiento de unidades de proceso de consumo de hidrógeno y establecen las condiciones de funcionamiento de unidades de proceso de producción de hidrógeno en una sistema de control del proceso, en el que los valores de dichos puntos de corte y condiciones de funcionamiento son tales que dicho suministro y distribución de gas hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería está controlado. Por ejemplo, el ajuste del punto de corte de una torre de destilación determina la cantidad y composición de la corriente superior, las corrientes laterales y la corriente del fondo. Y esta diferenciación de corrientes tendrá una influencia sobre el surtido de productos de unidades de proceso posteriores, tales como hidrocraqueadores, por ejemplo, la cantidad de alquitrán o breá. Además, las condiciones de funcionamiento de unidades de proceso que consumen hidrógeno tendrán influencia sobre el surtido de productos también. Por ejemplo, cambiar las condiciones de funcionamiento de un hidrocraqueador puede dar lugar a la formación de más aromáticos, o puede incluso dar lugar a la formación de LPG (condiciones más intensas). Y esto tendrá una influencia sobre la cantidad de hidrógeno requerida.
- 30
- 35

- Con procesos adicionales como hidrocrqueo de nafta y abertura de anillo aromático, una selección de corrientes de refinería puede convertirse en LPG y BTX principalmente. El LPG (que también contiene hidrógeno y combustible) puede separarse en un sistema de separación de gas criogénico + destilación en una corriente de etano, corriente de propano y corriente de butanos (que también produce combustible y gas hidrógeno con una pureza de un 95 % en moles). La corriente de etano se procesa preferiblemente en un craqueador por vapor de etano, es decir, un craqueador de vapor de gas, para producir etileno. El propano y el butano se procesan preferiblemente en unidades de deshidrogenación para producir propileno y butilenos. El procesamiento del etano, propano y butanos produce gas hidrógeno adicional que es necesario para la hidrodesulfuración, hidrodesaromatización e hidrocrqueo en las unidades de refinería y en los procesos de hidrocrqueo de suministro/hidrocrqueo de gasolina (FHC/GHC) y procesos de abertura de anillo. Los efluentes del craqueador por vapor y las unidades de deshidrogenación se separan en un sistema de separación de caja fría/destilación para separar sus productos del combustible y el hidrógeno (con una pureza de hidrógeno de un 95 % en moles). Se prefiere procesar propano en un proceso de deshidrogenación de propano que produce considerablemente más hidrógeno y menos metano que el craqueo por vapor del propano.
- 40
- 45
- 50

- Las unidades de proceso que producen hidrógeno comprenden unidad de craqueo por vapor y una o más unidades elegidas del grupo de unidad de deshidrogenación de propano (PDH), unidad de deshidrogenación de butano (BDH) y unidad PDH y BDH combinada. Además, en una realización preferida, las unidades de proceso que producen hidrógeno comprenden además una o más unidades elegidas del grupo de unidad de regeneración de nafta catalítica y unidad de aromatización de LPG.
- 55

Las unidades de proceso que consumen hidrógeno preferiblemente comprenden una o más unidades elegidas del grupo de unidad de hidrocrqueo de suministro, unidad de abertura de anillo aromático, unidad de hidrocrqueo de

residuos, unidad de hidrocrackeo de gasóleo, unidad de hidrocrackeo de gasolina, unidad de hidrodesulfuración, unidad de hidrodesaromatización y unidad de hidrodesalquilación.

El presente método se caracteriza además por que el método comprende, además:

suministrar una fracción de petróleo crudo junto con hidrógeno a una o más unidades que consumen hidrógeno;

- 5 separar el efluente o efluentes de dichas una o más unidades que consumen hidrógeno en una o más corrientes que comprenden metano, etano, propano, butano, brea y BTX;

suministrar dicha una o más corrientes que comprenden etano, propano y butano a una o más unidades que producen hidrógeno para producir una o más corrientes que contienen olefinas, BTX, metano e hidrógeno;

- 10 integrar dicha corriente que comprende hidrógeno originada en dichas unidades que producen hidrógeno en dicha una o más corrientes de hidrógeno a suministrar a dicha una o más unidades que consumen hidrógeno, en el que al menos un 25 % en peso de dicha fracción de petróleo crudo se convierte en una fracción de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que comprende etano, propano y butanos, en el que dichas unidades de proceso que producen hidrógeno comprende una unidad de craqueo por vapor y una o más unidades elegidas del grupo de unidad de deshidrogenación de propano (PDH), unidad de deshidrogenación de butano (BDH) y unidad PDH y BDH  
15 combinada.

- En dicha realización, hay una integración completa de las unidades de refinería y plantas de olefina que es una integración que puede ser rentable con respecto a la integración del surtido de productos global y el equilibrio de gas hidrógeno. El "círculo entre las unidades de refinería y las planas de olefina" está cerrado por el bucle de hidrógeno. Sin embargo, el presente método no está restringido a un equilibrio de hidrógeno cero completo porque puede  
20 usarse hidrógeno de unidades fuera del círculo cuando hay escasez de hidrógeno. Además, cuando la demanda de hidrógeno es baja, el hidrógeno producido en el círculo puede enviarse a otras unidades. Por tanto, el método comprende además purgar el exceso de hidrógeno y/o suministrar hidrógeno adicional de unidades que produce hidrógeno, diferentes a esas unidades mencionadas anteriormente, es decir, otras unidades que no son parte del círculo o bucle que se menciona anteriormente.

- 25 De acuerdo con una realización preferida, el presente proceso comprende además suministrar los efluentes de las unidades de proceso que consumen hidrógeno a una unidad de separación y separar los efluentes de la unidad de separación en una fracción de productos ligeros, una fracción C2, una fracción C3 y una fracción C4.

- El presente proceso comprende además suministrar la fracción C2 a la unidad de craqueo por vapor, la fracción C3 a la unidad de deshidrogenación de propano y la fracción C4 a la unidad de deshidrogenación de butano,  
30 respectivamente.

Para obtener corrientes de producto hidrocarbonado valioso se prefiere separar los efluentes de las unidades de proceso que consumen hidrógeno en una corriente que contiene BTXE y una corriente de fracción de productos ligeros, y suministrar la corriente de la fracción de productos ligeros a la unidad de separación.

- 35 Desde una perspectiva de economía de hidrógeno se prefiere recuperar el hidrógeno de uno o más de los efluentes elegidos del grupo de unidad de craqueo por vapor, unidad de deshidrogenación de propano y unidad de deshidrogenación de butano.

- De acuerdo con una realización específica, el presente método comprende además suministrar dicha fracción C3 y/o dicha fracción C4 a dicha unidad de aromatización de LPG. Además, en algunas realizaciones se prefiere  
40 suministrar una fracción de petróleo crudo, por ejemplo, una SR-nafta y/o productos de nafta de cualquier unidad de hidrocrackeo (parcialmente) a una unidad de regeneración de nafta catalítica para producir hidrógeno, en el que el hidrógeno así producido se envía preferiblemente a una unidad que consume hidrógeno.

- La expresión "petróleo crudo" tal como se usa en la presente memoria, se refiere al petróleo extraído de formaciones geológicas en su forma no refinada. También se entenderá que la expresión petróleo crudo incluye petróleo crudo que se ha sometido a separaciones de agua-aceite y/o separación de gas-aceite y/o desalado y/o estabilización.  
45 Cualquier petróleo crudo es adecuado como material original para el proceso de esta invención, incluyendo los crudos pesado árabe, ligero árabe, otros crudos del Golfo, Brent, crudos del Mar del Norte, crudos del Norte y Oeste de África, crudos indonesios, chinos y mezclas de los mismos, pero también aceite de ballena, arenas de alquitrán, condensados de gas y aceites de base biológica. El petróleo crudo usado como suministro al proceso de la presente invención preferiblemente es petróleo convencional que tiene una gravedad API de más de 20° API medida por la  
50 norma 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. Mucho más preferiblemente, el petróleo crudo usado en el proceso de la presente invención comprende petróleo crudo ligero árabe. El petróleo crudo ligero árabe típicamente tiene una gravedad API entre 32-36° API y un contenido de azufre entre un 1,5-4,5 % en peso.

- La expresión "petroquímicos" o "productos petroquímicos" tal como se usa en la presente memoria se refiere a  
55 productos químicos derivados de petróleo crudo que no se usan como combustibles. Los productos petroquímicos

incluyen olefinas y aromáticos que se usan como materia prima básica para producir productos químicos y polímeros. Los productos petroquímicos de alto valor incluyen olefinas y aromáticos. Las olefinas de alto valor típicas incluyen, aunque sin limitación, etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno, ciclopentadieno y estireno. Los aromáticos de alto valor típicos incluyen, aunque sin limitación, benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

5 El término "combustibles" tal como se usa en la presente memoria, se refiere a productos derivados de petróleo crudo usados como fuente de energía. A diferencia de los productos petroquímicos, que son una colección de compuestos bien definidos, los combustibles típicamente son mezclas complejas de diferentes compuestos hidrocarbonados. Los combustibles habitualmente producidos por refinerías de petróleo incluyen, aunque sin limitación, gasolina, combustibles de aviones, combustible gasóleo, fuelóleo pesado y coque de petróleo.

10 La expresión "gases producidos por la unidad de destilación de crudo" o "fracción de gases", tal como se usa en la presente memoria se refiere a la fracción obtenida en un proceso de destilación de petróleo crudo que es gaseosa a temperaturas ambiente. Por consiguiente, la "fracción de gases" derivada por destilación de crudo comprende principalmente hidrocarburos C1-C4 y puede comprender además impurezas tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. En esta memoria descriptiva, otras fracciones de petróleo obtenidas por destilación de petróleo  
15 crudo se mencionan como "nafta", "queroseno", "gasóleo" y "residuo". Los términos nafta, queroseno, gasóleo y residuo se usan en la presente memoria teniendo su significado generalmente aceptado en el campo de procesos de refinería del petróleo; véase, Alfke *et al.* (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology. A este respecto, se aprecia que puede haber solapamiento entre las diferentes fracciones de destilación de petróleo crudo debido a la  
20 mezcla compleja de los compuestos hidrocarbonados comprendidos en el petróleo crudo y las limitaciones técnicas al proceso de destilación de petróleo crudo.

Preferiblemente, el término "nafta" tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción del petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo, que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-200 °C, más preferiblemente de aproximadamente 30-190 °C. Preferiblemente, la nafta ligera es la fracción que  
25 tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-100 °C, más preferiblemente de aproximadamente 30-90 °C. La nafta pesada preferiblemente tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 80-200 °C, más preferiblemente de aproximadamente 90-190 °C. Preferiblemente, el término "queroseno", tal como se usa en la presente memoria se refiere a la fracción del petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180-270 °C, más preferiblemente de aproximadamente  
30 190-260 °C. Preferiblemente el término "gasóleo", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción del petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 250-360 °C, más preferiblemente de aproximadamente 260-350 °C. Preferiblemente, el término "residuo" tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción del petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 340 °C, más preferiblemente de más  
35 de aproximadamente 350 °C.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "unidad de refinería" se refiere a una sección de un complejo de planta petroquímica para la conversión química de petróleo crudo en productos petroquímicos y combustibles. A este respecto, debe apreciarse que una unidad para la síntesis de olefinas, tal como un craqueador por vapor, también se considera que representa una "unidad de refinería". En esta memoria descriptiva, diferentes corrientes de hidrocarburos producidas por unidades de refinería producidas en operaciones de la unidad de refinería se  
40 mencionan como: gases derivados de la unidad de refinería, destilado ligero derivado de la unidad de refinería, destilado intermedio 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 resultado de una conversión química seguida de un fraccionamiento, por ejemplo, por destilación o por extracción, que es contrario a una fracción de petróleo crudo. La expresión "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 ambientales. Por consiguiente, la corriente de gas derivada de la unidad de refinería puede comprender compuestos gaseosos tales como LPG y metano. Otros componentes comprendidos en la corriente de gas derivada de la unidad de refinería pueden tener hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. Las expresiones destilado ligero, destilado intermedio y destilado pesado se usan en la  
50 presente memoria teniendo su significado generalmente aceptado en el campo de los procesos de refinería del petróleo; véase, Speight, J. G. (2005). A este respecto, debe apreciarse que puede haber solapamiento entre diferentes fracciones de destilación debido a la mezcla compleja de los compuestos hidrocarbonados comprendidos en la corriente de producto producida por operaciones de la unidad de refinería y las limitaciones técnicas al proceso de destilación usado para separar las diferentes fracciones. Preferiblemente, el destilado ligero derivado de la unidad de refinería es el destilado hidrocarbonado obtenido en el proceso de la unidad de refinería que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20-200 °C, más preferiblemente de aproximadamente 30-190 °C. El "destilado ligero" a menudo es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen un anillo aromático. Preferiblemente, el destilado intermedio derivado de la unidad de refinería es el destilado hidrocarbonado obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180-360 °C, más preferiblemente de aproximadamente 190-350 °C. El "destilado intermedio" es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen dos anillos aromáticos. Preferiblemente, el destilado pesado derivado de la  
60 unidad de refinería es el destilado hidrocarbonado obtenido en un proceso de unidad de refinería que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 340 °C, más preferiblemente de más de aproximadamente 350 °C. El

"destilado pesado" es relativamente rico en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados.

La expresión "hidrocarburos aromáticos" o "aromáticos" es bien conocida en la técnica. Por consiguiente, la expresión "hidrocarburo aromático" se refiere a hidrocarburo conjugado cíclicamente con una estabilidad (debido a la deslocalización) que es significativamente mayor que la de una estructura localizada hipotética (por ejemplo, estructura Kekulé). El método más habitual para determinar la aromaticidad de un hidrocarburo dado es la observación de la diatropicidad en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , por ejemplo, la presencia de desplazamientos químicos en el intervalo de 7,2 a 7,3 ppm para protones del anillo de benceno.

Las expresiones "hidrocarburos nafténicos" o "naftenos" o "cicloalcanos" se usan en la presente memoria teniendo su significado establecido y, por consiguiente, se refiere a tipos de alcanos que tienen uno o más anillos de átomos de carbono en la estructura química de sus moléculas.

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

El término "LPG", tal como se usa en la presente memoria, se refiere al acrónimo bien establecido para la expresión "gas licuado de petróleo". El LPG generalmente consiste en una mezcla de hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, es decir una mezcla de hidrocarburos C<sub>2</sub> y C<sub>4</sub>.

El único de los productos petroquímicos producido en el proceso de la presente invención es BTX. El término "BTX", tal como se usa 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 además hidrocarburos aromáticos útiles tales como etilbenceno. Por consiguiente, la presente invención proporciona preferiblemente 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 separación adicional, por ejemplo, por destilación, para proporcionar diferentes corrientes de producto purificado. Dicha corriente de producto purificado puede incluir una corriente de producto de benceno, una corriente de producto de tolueno, una corriente de producto de xileno y/o una corriente de producto de etilbenceno.

Tal como se usa en la presente memoria, se entiende que la expresión "hidrocarburos C<sub>#</sub>", en la que "#" es un número entero positivo, describe todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbonos. Además, se entiende que la expresión "hidrocarburos C<sub>#</sub>+", describe todas las moléculas hidrocarbonadas que tienen # o más átomos de carbono. Por consiguiente, se entiende que la expresión "hidrocarburos C<sub>5</sub>+" describe una mezcla de hidrocarburos que tienen 5 o más átomos de carbono. La expresión "alcanos C<sub>5</sub>+", por consiguiente, se refiere a alcanos que tienen 5 o más átomos de carbono.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocraqueo de gasolina" o "GHC" se refiere a un proceso de hidrocraqueo que es particularmente adecuado para convertir un suministro de hidrocarburo complejo que es relativamente rico en compuestos hidrocarbonados aromáticos - tales como gasolina FCC - en LPG y BTX, en el que dicho proceso está optimizado para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de suministro GHC, pero para retirar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. Por consiguiente, el producto principal producido por hidrocraqueo de gasolina es BTX y el proceso puede optimizarse para proporcionar BTX de calidad química. Preferiblemente, el suministro de hidrocarburo que se somete a hidrocraqueo de gasolina, comprende además destilado ligero. Más preferiblemente, el suministro de hidrocarburo que se somete a hidrocraqueo de gasolina preferiblemente no comprende más de un 1 % en peso de hidrocarburos que tienen más de un anillo aromático. Preferiblemente, las condiciones de hidrocraqueo de gasolina incluyen una temperatura de 300-580 °C, más preferiblemente de 400-580 °C e incluso más preferiblemente de 430-530 °C. Deben evitarse temperaturas inferiores ya que la hidrogenación del anillo aromático llega a ser favorable, salvo que se emplee un catalizador de hidrocraqueo adaptado específicamente. Por ejemplo, en caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduce la actividad de hidrogenación del catalizador, tal como estaño, plomo y bismuto, puede seleccionarse temperaturas inferiores para el hidrocraqueo de gasolina; véase, por ejemplo, las publicaciones internacionales WO 02/44306 A1 y WO 2007/055488. En caso de que la temperatura de reacción sea demasiado elevada, el rendimiento de LPG (especialmente propano y butanos) disminuye y el rendimiento de metano aumenta. Como la actividad del catalizador puede disminuir durante la vida útil del catalizador, es ventajoso aumentar la temperatura del reactor de forma gradual durante la vida útil del catalizador para mantener la tasa de conversión de hidrocraqueo. Esto significa que la temperatura óptima al inicio de un ciclo de operación preferiblemente está en el límite inferior del intervalo de temperatura de hidrocraqueo. La temperatura óptima del reactor aumentará según se desactiva el catalizador de modo que al final de un ciclo (poco antes de que catalizador se reemplace o regenere) la temperatura preferiblemente se selecciona en el extremo superior del intervalo de temperatura de hidrocraqueo.

Preferiblemente, el hidrocraqueo de gasolina de una corriente de suministro de hidrocarburo se realiza una presión de 0,3-5 MPa manométrica, más preferiblemente a una presión de 0,6-3 MPa manométrica, de forma particularmente preferible a una presión de 1-2 MPa manométrica y mucho más preferiblemente a una presión de

1,2-1,6 MPa manométrica. Aumentando la presión del reactor, puede aumentarse la conversión de productos no aromáticos C5+, pero esto también aumenta el rendimiento de metano y la hidrogenación de los anillos aromáticos en especies de ciclohexano que pueden craquearse en especies de LPG. Esto provoca una reducción en el rendimiento de aromáticos ya que la presión se aumenta y, como algo del ciclohexano y su isómero metilciclopentano no se hidrocrackea completamente, existe un óptimo en la pureza del benceno resultante a una presión de 1,2-1,6 MPa.

Preferiblemente, el hidrocrackeo de gasolina de una corriente de suministro de hidrocarburo se realiza a una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) de 0,1-20 h<sup>-1</sup>, más preferiblemente a una velocidad espacial en peso por hora de 0,2-15 h<sup>-1</sup> y mucho más preferiblemente a una velocidad espacial en peso por hora de 0,4-10 h<sup>-1</sup>. Cuando la velocidad espacial es demasiado elevada, no todo el BTX que cohierve con los componentes de parafina se hidrocrackea, de modo que no será posible conseguir la especificación de BTX por simple destilación del producto del reactor. A una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento de metano aumenta a expensas del propano y el butano. Seleccionando la velocidad espacial en peso por hora óptima, se descubrió sorprendentemente que se conseguía una reacción suficientemente completa en las calderas de CO de benceno para producir una especificación BTX sin la necesidad de un reciclado de líquidos.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "unidad de hidrocrackeo de suministro" o "FHC" se refiere a una unidad de refinería para realizar un proceso de hidrocrackeo adecuado para convertir un suministro de hidrocarburo complejo que es relativamente rico en compuestos hidrocarbonados nafténicos y parafínicos - tal como cortes de procesamiento directo incluyendo, aunque sin limitación, nafta - en LPG y alcanos. Preferiblemente, el suministro de hidrocarburo que se somete a hidrocrackeo de suministro comprende nafta. Por consiguiente, el producto principal producido por hidrocrackeo de suministro es LPG que tiene que convertirse en olefinas (es decir, tiene que usarse como suministro 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 suministro FHC, para retirar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. En dicho caso, las condiciones del proceso a emplear para FHC son comparables a las condiciones del proceso a usar en el proceso GHC como se describe en la presente memoria anteriormente. Como alternativa, el proceso FHC puede optimizarse para abrir el anillo aromático de los hidrocarburos aromáticos comprendidos en la corriente de suministro FHC. Esto puede conseguirse modificando el proceso GHC como se describe en la presente memoria aumentando la actividad de hidrogenación del catalizador, opcionalmente en combinación con selección de una temperatura del proceso inferior, opcionalmente en combinación con una velocidad espacial reducida. En dicho caso, las condiciones de hidrocrackeo de suministro preferidas incluyen, por tanto, una temperatura de 300-550 °C, una presión de 300-5000 kPa manométrica y una velocidad espacial en peso por hora de 0,1-10 h<sup>-1</sup>. Condiciones de hidrocrackeo de suministro más preferidas incluyen una temperatura de 300-450 °C, una presión de 300-5000 kPa manométrica y una velocidad espacial en peso por hora de 0,1-10 h<sup>-1</sup>. Condiciones de FHC incluso más preferidas optimizadas para la abertura de anillo de hidrocarburos aromáticos incluyen una temperatura de 300-400 °C, una presión de 600-3000 kPa manométrica y una velocidad espacial en peso por hora de 0,2-2 h<sup>-1</sup>.

El proceso de la presente invención implica o puede implicar abertura de anillo aromático, que comprende poner en contacto los destilados intermedios y pesados en presencia de hidrógeno con un catalizador de abertura de anillo aromático en condiciones de abertura de anillo aromático. Las condiciones del proceso útiles en la abertura de anillo aromático, también descritas en la presente memoria como "condiciones de abertura de anillo aromático", pueden determinarse fácilmente por los expertos en la materia; véase, el documento US 7.513.988.

La expresión "abertura de anillo aromático" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por tanto, puede definirse como un proceso para convertir un suministro de hidrocarburo que es relativamente rico en hidrocarburos que tienen anillos aromáticos condensados, tal como aceite de ciclo, para producir una corriente de producto que comprende un destilado ligero que es relativamente rico en BTX (gasolina derivada de ARO) y preferiblemente LPG. Dicho proceso de abertura de anillo aromático (proceso ARO) se describe, por ejemplo, en el documento US 7.513.988. Por consiguiente, el proceso ARO puede comprender saturación de anillo aromático a una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente de 200-500 °C, más preferiblemente de 300-500 °C, a una presión de 2-10 MPa junto con un 1-30 % en peso, preferiblemente un 5-30 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia básica de hidrocarburo) en presencia de un catalizador de hidrogenación aromática y escisión de anillo a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente de 300-400 °C, a una presión de 1-12 MPa junto con un 1-20 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia básica de hidrocarburo) en presencia de un catalizador de escisión de anillo, en el que dicha saturación de anillo aromático y escisión de anillo pueden realizarse en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación aromática puede ser un catalizador de hidrogenación/hidrotratamiento convencional tal como un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo en un soporte refractario, típicamente alúmina. El catalizador de escisión de anillo comprende un metal de transición o componente de sulfuro metálico y un soporte. Preferiblemente, el catalizador comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma metálica o de sulfuro metálico en soporte sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, debe apreciarse que la expresión "en soporte" tal como se usa en la presente memoria, incluye cualquier manera convencional para proporcionar un catalizador que combina uno o más elementos con un soporte de catalizador. Adaptando individualmente o en combinación la composición de catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, el proceso puede

dirigirse hacia saturación completa y posterior escisión de todos los anillos o hacia mantenimiento de un anillo aromático insaturado y posterior escisión de todos menos un anillo. En el último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que es relativamente rico en compuestos hidrocarbonados que tienen un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de abertura de anillo aromático que está optimizado para mantener un anillo aromático intacto y, por tanto, para producir un destilado ligero que es relativamente rico en compuestos hidrocarbonados que tienen un anillo aromático.

El proceso de la presente invención implica o puede implicar aromatización, que comprende poner en contacto el LPG con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización. Las condiciones del proceso útiles para la aromatización, también descritas en la presente memoria como "condiciones de aromatización", pueden determinarse fácilmente por los expertos en la materia; véase, *Encyclopaedia of Hydrocarbons* (2006) Vol. II, Capítulo 10.6, pág. 591-614.

El término "aromatización", se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por tanto, puede definirse como un proceso para convertir hidrocarburos alifáticos en hidrocarburos aromáticos. Hay muchas tecnologías de aromatización descritas en la técnica anterior usando hidrocarburos alifáticos C3-C8 como materia prima; véase, por ejemplo, el documento US 4.056.575; US 4.157.356; US 4.180.689; Micropor. Mesopor. Mater 21, 439; las publicaciones internacionales 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 comprender además uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt. En caso de que el suministro comprenda principalmente hidrocarburos alifáticos C3-C5, se prefiere una zeolita ácida. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "zeolita ácida" se refiere a una zeolita en su forma protónica por defecto. En caso de que el suministro comprenda principalmente hidrocarburos C6-C8, se prefiere una zeolita no ácida. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "zeolita no ácida" se refiere a una zeolita que tiene intercambio de base, preferiblemente con un metal alcalino o metal alcalino térreo tal como cesio, potasio, sodio, rubidio, bario, calcio, magnesio y mezclas de los mismos, para reducir la acidez. El intercambio de base puede tener lugar durante la síntesis de la zeolita con un metal alcalino o metal alcalino térreo que se añade como un componente de la mezcla de reacción o puede tener lugar con una zeolita cristalina antes o después de depositar un metal noble. La zeolita sufre intercambio de base hasta un grado en que la mayoría o todos los cationes asociados con el aluminio son metal alcalino o metal alcalino térreo. Un ejemplo de una relación molar de base monovalente:aluminio en la zeolita después del intercambio de base es de al menos aproximadamente 0,9. Preferiblemente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en HZSM-5 (en el que 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 450-550 °C, preferiblemente de 480-520 °C a una presión de 100-1000 kPa manométrica, preferiblemente de 200-500 kPa manométrica, y una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) de 0,1-20 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,4-4 h<sup>-1</sup>.

Preferiblemente, la aromatización comprende poner en contacto el LPG con un catalizador de aromatización en condiciones de aromatización, en la que el catalizador de aromatización comprende una zeolita seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5 y zeolita L, opcionalmente que comprende además uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ga, Zn, Ge y Pt y en la que las condiciones de aromatización comprenden una temperatura de 400-600 °C, preferiblemente de 450-550 °C, más preferiblemente de 480-520 °C a una presión de 100-1000 kPa manométrica, preferiblemente de 200-500 kPa manométrica y una velocidad espacial en peso por hora (WHSV) de 0,1-20 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,4-4 h<sup>-1</sup>.

El proceso de la presente invención implica o puede implicar coquización, que comprende someter una corriente de suministro de coquizador a condiciones de coquización. Las condiciones de proceso útiles en coquización también descritas en la presente memoria como "condiciones de coquización", pueden determinarse fácilmente por los expertos en la materia; véase, por ejemplo, *Alfke et al.* (2007).

El término "coquización" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente aceptado y, por tanto, puede definirse como un proceso (no catalítico) para convertir corriente de suministro de hidrocarburo pesado, que preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en residuos atmosféricos y suministro de residuos de vacío, en un producto hidrocarbonado gaseoso que comprende metano e hidrocarburos C2-C4, nafta de coquizador, gasóleo de coquizador y coque de petróleo por calentamiento del suministro hasta su temperatura de craqueo térmico; véase, *Alfke et al.* (2007) *Oil Refining*, *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*; documento US 4.547.284 y documento US 20070108036. La fracción de hidrocarburos C2-C4 producida por coquización es una mezcla de parafinas y olefinas. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "nafta de coquizador" se refiere al destilado ligero producido por coquización que es relativamente rico en hidrocarburos monoaromáticos. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "gasóleo de coquizador" se refiere al destilado intermedio, y opcionalmente también al destilado pesado, producido por coquización que es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos que tienen dos o más anillos aromáticos condensados. Una forma de coquización es "coquización retardada" que comprende introducir la corriente de suministro de hidrocarburo pesado en un fraccionador donde se condensan los vapores craqueados. El producto del fondo del fraccionador se calienta posteriormente en un horno hasta una temperatura de 450-550 °C, y el efluente del horno craqueado fluye a través de uno de los tambores de coque en que se está formando y depositando coque. Los vapores craqueados del tambor de coque pueden separarse adicionalmente en un fraccionador. Los tambores de coque están en uso alternativo para permitir la retirada del

coque. Una forma adicional que coquización es "coquización fluidizada" que, en contraste con el proceso de coquización retardada, permite el funcionamiento continuo. La coquización fluidizada comprende realizar la reacción de craqueo en reactor en un lecho fluido de partículas de coque en que se inyecta la corriente de suministro de hidrocarburo pesado. Se retiran los finos de coque de los vapores craqueados en separadores de ciclón antes del fraccionamiento. El coque formado en el reactor puede fluir de forma continua hasta un calentador, donde se calienta hasta una temperatura de 550-700 °C por combustión parcial en un lecho fluido, desde donde se retira la producción de coque neta. Otra parte de las partículas de coque calentadas se devuelve al reactor para proporcionar calor del proceso.

Preferiblemente, la coquización comprende someter la corriente de suministro de coquizador a condiciones de coquización, en el que las condiciones de coquización comprenden una temperatura de 450-700 °C y una presión de 50-800 kPa absoluta.

La nafta de coquizador producida en el proceso de la presente invención es relativamente rica en olefinas y diolefinas. Preferiblemente, dichas olefinas y diolefinas se separan de otros hidrocarburos comprendidos en la nafta de coquizador por extracción; véase, por ejemplo, el documento US 7.019.188. Las olefinas correspondientes separadas pueden someterse a aromatización.

El proceso de la presente invención puede implicar pirólisis, en que hidrocarburos saturados comprendidos en la corriente de suministro de pirólisis se descomponen en hidrocarburos más pequeños, a menudo insaturados. Un proceso muy común para la pirólisis de hidrocarburos implica "craqueo por vapor". Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "craqueo por vapor" se refiere a un proceso petroquímico en que hidrocarburos aturados, tales como etano, se convierten en hidrocarburos insaturados tales como etileno. En el craqueo por vapor, la corriente de suministro de pirólisis gasificada se diluye con vapor y se calienta brevemente en un horno sin presencia de oxígeno. Típicamente, la temperatura de reaccione es de 750-900 °C y se permite que la reacción tenga lugar únicamente muy brevemente, habitualmente con tiempos de residencia de 50-1000 milisegundos. Preferiblemente, tiene que seleccionarse una presión del proceso relativamente baja de atmosférica hasta 175 kPa manométrica. La relación ponderal de vapor a hidrocarburo preferiblemente es de 0,1-1,0, más preferiblemente de 0,3-0,5. Después de haber alcanzado la temperatura de craqueo, el gas se inactiva rápidamente para detener la reacción en un intercambiador de calor de línea de transferencia o dentro de un cabezal de inactivación usando aceite de inactivación. El craqueo por vapor provoca el depósito lento de coque, una forma de carbono, en las paredes del reactor. La descoquización requiere que el horno se aisle del proceso y después se pase un flujo de vapor o una mezcla de vapor/aire a través de los serpentines del horno. Esto convierte la capa de carbono sólida dura en monóxido de carbono y dióxido de carbono. Una vez completada esta reacción, el horno se pone de nuevo en funcionamiento. Los productos producidos por craqueo por vapor dependen de la composición del suministro, la relación de hidrocarburo a vapor y de la temperatura de craqueo y el tiempo de residencia en el horno.

Preferiblemente, la pirólisis comprende calentar la corriente de suministro de pirólisis en presencia de vapor hasta una temperatura de 750-900 °C con un tiempo de residencia de 50-1000 milisegundos a una presión de atmosférica a 175 kPa manométrica.

El proceso de la presente invención puede comprender la mejora de residuos, que es un proceso para descomponer los hidrocarburos comprendidos en el residuo y/o el destilado pesado derivado de la unidad de refinería en hidrocarburos de punto de ebullición más bajo; véase, Alfke *et al.* (2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "unidad de mejora de residuos" se refiere a una unidad de refinería adecuada para el proceso de mejora de residuos. Las tecnologías disponibles en el mercado incluyen un coquizador retardado, un coquizador de fluidos, un FCC de residuos, un flexicoquizador, un viscorreductor o un hidroviscorreductor catalítico. Preferiblemente, la unidad de mejora de residuos puede ser una unidad de coquización o un hidrocraqueador de residuos. Una "unidad de coquización" es una unidad de procesamiento de refinería de aceite que convierte residuos en LPG, destilado ligero, destilado intermedio, destilado pesado y coque de petróleo. El proceso craquea térmicamente las moléculas hidrocarbonadas de cadena larga en el suministro de aceite residual en moléculas de cadena más corta.

El suministro a la mejora de residuos preferiblemente comprende residuos y destilado pesado producido en el proceso. Dicho destilado pesado puede comprender el destilado pesado producido por un craqueador por vapor, tal como aceite negro de carbono y/o destilado craqueado, pero también puede comprender el destilado pesado producido por mejora de residuos, que puede reciclarse hasta su extinción. Además, puede purgarse una corriente relativamente pequeña de brea del proceso. Preferiblemente, la mejora de residuos usado en el proceso de la presente invención es hidrocraqueo de residuos. Seleccionando el hidrocraqueo de residuos sobre otros medios para la mejora de residuos, la eficacia del carbono del proceso de la presente invención puede mejorarse adicionalmente.

Un "hidrocraqueador de residuos" es una unidad de procesamiento de refinería de petróleo que es adecuada para el proceso de hidrocraqueo de residuos, que es un proceso para convertir residuos en LPG, destilado ligero, destilado intermedio y destilado pesado. Los procesos de hidrocraqueo de residuos son bien conocidos en la técnica; véase, por ejemplo, Alfke *et al.* (2007). Por consiguiente, se emplean 3 tipos de reactor básicos en el hidrocraqueo comercial que son un tipo de reactor de lecho fijo (lecho de goteo), un tipo de reactor de lecho bombeado y un tipo

de reactor en suspensión (flujo introducido). Los procesos de hidrocrqueo de residuos en lecho fijo están bien establecidos y pueden procesar corrientes contaminadas tales como residuos atmosféricos y residuos de vacío para producir destilado ligero e intermedio que puede procesarse adicionalmente para producir olefinas y aromáticos. Los catalizadores en los procesos de hidrocrqueo de residuos de lecho fijo habitualmente comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni en un soporte refractario, típicamente alúmina. En caso de suministros altamente contaminados, el catalizador en los procesos de hidrocrqueo de residuos en lecho fijo también puede renovarse hasta un cierto grado (lecho en movimiento). Las condiciones del proceso habitualmente comprenden una temperatura de 350-450 °C y una presión de 2-20 MPa manométrica. Los procesos de hidrocrqueo de residuos en lecho bombeado también están bien establecidos y se caracterizan, entre otras cosas, porque el catalizador se reemplaza de forma continua permitiendo el procesamiento de suministros altamente contaminados. Los catalizadores usados en procesos de hidrocrqueo de residuos de lecho bombeado habitualmente comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni en un soporte refractario, típicamente alúmina. El pequeño tamaño de partícula de los catalizadores empleados aumenta de forma eficaz su actividad (véase, formulaciones similares en formas adecuadas para aplicaciones de lecho fijo). Estos dos factores permiten que los procesos de hidrocrqueo de lecho bombeado consigan rendimientos significativamente mayores de productos ligeros y niveles mayores de adición de hidrógeno en comparación con unidades de hidrocrqueo de lecho fijo. Las condiciones del proceso habitualmente comprenden una temperatura de 350-450 °C y una presión de 5-25 MPa manométrica. Los procesos de hidrocrqueo de residuos en suspensión representan una combinación de craqueo térmico e hidrogenación catalítica para conseguir altos rendimientos de productos destilables a partir de suministros de residuos altamente contaminados. En la primera fase líquida, se producen las reacciones de craqueo térmico e hidrocrqueo simultáneamente en el lecho fluido en condiciones del proceso que incluyen una temperatura de 400-500 °C y una presión de 15-25 MPa manométrica. Se introducen residuos, hidrógeno y catalizador en el fondo del reactor y se forma un lecho fluido, cuya altura depende del caudal y la conversión deseada. En estos procesos el catalizador se reemplaza de forma continua para conseguir niveles constantes de conversión a través de un ciclo de funcionamiento. El catalizador puede ser un sulfuro de metal sin soporte que se genera *in situ* dentro del reactor. En la práctica, los costes adicionales asociados con los reactores de lecho bombeado y de fase en suspensión se justifican únicamente cuando se requiere una alta conversión de corrientes pesadas altamente contaminadas tales como gasóleos de vacío. En estas circunstancias, la conversión limitada de moléculas muy grandes y las dificultades asociadas con la desactivación del catalizador hacen que los procesos de lecho fijo sean relativamente poco atractivos en el proceso de la presente invención. Por consiguiente, los tipos de reactor de lecho bombeado y en suspensión son preferidos debido a su rendimiento mejorado de destilado ligero e intermedio en comparación con el hidrocrqueo en lecho fijo. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "efluente líquido de mejora de residuos" se refiere al producto producido por mejora de residuos excluyendo los productos gaseosos, tal como metano y LPG, y el destilado pesado producido por mejora de residuos. El destilado pesado producido por mejora de residuos se recicla preferiblemente a la unidad de mejora de residuos hasta su extinción. Sin embargo, puede ser necesario purgar una corriente relativamente pequeña de brea. Desde el punto de vista de la eficacia de carbono, se prefiere un hidrocrqueador de residuos sobre una unidad de coquización ya que la última produce cantidades considerables de coque de petróleo que no pueden mejorarse en productos petroquímico de alto valor. Desde el punto de vista del equilibrio de hidrógeno del proceso integrado, puede preferirse seleccionar una unidad de coquización sobre un hidrocrqueador de residuos ya que el último consume cantidades considerables de hidrógeno. También en vista del gasto de capital y/o los costes de funcionamiento, puede ser ventajoso seleccionar una unidad de coquización sobre un hidrocrqueador de residuos.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "unidad de regeneración catalítica" se refiere a una unidad de refinería en que las moléculas hidrocarbonadas en una corriente de alimentación de nafta y/o destilado ligero se hace reaccionar para convertir los naftenos y las parafinas en un destilado ligero que es rico en aromáticos ("gasolina de regeneración"); véase, Alfke (2007) citado anteriormente. En el proceso de regeneración catalítica los hidrocarburos se deshidrogenan para producir cantidades significativas del subproducto gas hidrógeno. Otros subproductos son metano y LPG. En general, la regeneración catalítica se realiza usando un catalizador con soporte que comprende un metal de hidrogenación, preferiblemente platino y un halógeno, preferiblemente cloro, que cataliza las reacciones de isomerización y craqueo. Las condiciones del proceso adecuadas para la regeneración catalítica comprenden habitualmente una temperatura de proceso de 400-600 °C y una presión de 0,5-5 MPa manométrica.

La expresión "unidad de deshidrogenación de propano", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una unidad de proceso petroquímico en la que una corriente de alimentación de propano se convierte en un producto que comprende propileno e hidrógeno. Por consiguiente, la expresión "unidad de deshidrogenación de butano" se refiere a una unidad del proceso para convertir una corriente de alimentación de butano en olefinas C4. Conjuntamente, los procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores tales como propano y butanos se describen como un proceso de deshidrogenación de alcanos inferiores. Los procesos para la deshidrogenación de alcanos inferiores son bien conocidos en la técnica e incluyen procesos de hidrogenación oxidativa y procesos de deshidrogenación no oxidativa. En un proceso de deshidrogenación oxidativa, el calor del proceso se proporciona mediante oxidación parcial del alcano o alcanos inferiores en el suministro. En un proceso de deshidrogenación no oxidativa, que se prefiere en el contexto de la presente invención, el calor de proceso para la reacción de deshidrogenación endotérmica se proporciona por fuentes de calor externas tales como gases de escape calientes obtenidos por la quema de gas combustible o vapor. Por ejemplo, el proceso UOP Oleflex permite la

deshidrogenación de propano para formar propileno y de (iso)butano para formar (iso)butileno (o mezclas de los mismos) en presencia de un catalizador que contiene platino en soporte de alúmina en un reactor de lecho en movimiento; véase, por ejemplo, el documento US 4.827.072. El proceso Uhde STAR permite la deshidrogenación de propano para formar propileno o de butano para formar butileno en presencia de un catalizador de platino potenciado en soporte de espinela de cinc-alúmina; véase, por ejemplo, el documento US 4.926.005. El proceso STAR se ha mejorado recientemente aplicando el principio de oxideshidrogenación. En una zona adiabática secundaria en el reactor, parte del hidrógeno del producto intermedio se convierte selectivamente con oxígeno añadido para formar agua. Esto desplaza el equilibrio termodinámico a una conversión mayor y consigue mayor rendimiento. Además, el calor externo requerido para la reacción de deshidrogenación endotérmica se suministra parcialmente por la conversión de hidrógeno exotérmica. El proceso Lummus Catofin emplea varios reactores de lecho fijo que funcionan en una base cíclica. El catalizador es alúmina activada impregnada con un 18-20 % en peso de cromo; véase, por ejemplo, el documento EP 0 192 059 A1 y el documento GB 2 162 082 A. El proceso Catofin se presenta como robusto y con capacidad de tratar impurezas que envenenarían un catalizador de platino. Los productos producidos por un proceso de deshidrogenación de butano dependen de la naturaleza del suministro de butano y el proceso de deshidrogenación de butano usado. Además, el proceso Catofin permite la deshidrogenación de butano para formar butileno; véase, por ejemplo, el documento US 7.622.623.

La presente invención se describirá en mayor detalle a continuación y junto con los dibujos adjuntos en que elementos iguales o similares se mencionan por el mismo número.

La figura 1 es una ilustración esquemática de la presente invención.

La figura 2 es una ilustración esquemática de una realización más detallada de la invención.

La figura 3 es una ilustración esquemática de una realización más detallada de la invención.

Con referencia ahora al proceso y aparato representados esquemáticamente en la figura 1, se muestra un diagrama de flujo del proceso de acuerdo con la invención. La fracción de petróleo crudo 1 se usa como materia básica para una o más unidades que consumen hidrógeno, identificadas con el número de referencia 2. El bloque 2 comprende una o más unidades elegidas del grupo de unidad de hidrocraqueo de suministro, unidad de hidrocraqueo de gasóleo, unidad de abertura de anillo aromático, unidad de hidrocraqueo de residuos, unidad de hidrocraqueo de gasolina, unidad de hidrodesulfuración, unidad de hidrodesaromatización y unidad hidrodesalquilación. Las unidades que consumen hidrógeno 2 producen una o más corrientes 4, 5, 6, 7 y 8, por ejemplo, las corrientes que comprenden principalmente, etano, propano, butanos, metano y BTX, respectivamente. La fracción de petróleo crudo 1 se usa en esta ocasión como suministro para las unidades del proceso que consumen hidrógeno 2, en las que al menos un 25 % en peso del suministro 1 se convierte en una fracción de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que comprende etano, propano y butanos. De acuerdo con esta realización, las unidades de hidrocraqueo 2 pueden producir una corriente 3 que contiene brea también. Las corrientes 4, 5, 6 se envían a una o más unidades que producen hidrógeno, identificadas con el número de referencia 9. El bloque 9 comprende una o más unidades elegidas del grupo de unidad de craqueo por vapor, unidad de deshidrogenación de propano (PDH), unidad de deshidrogenación de butano (BDH), unidad PDH y BDH combinada, unidad de regeneración de nafta catalítica y unidad de aromatización de LPG. Las unidades que producen hidrógeno, identificadas con el número de referencia 9 producen, entre otras cosas, las corrientes 10, 11 y 12. Las corrientes 10, 11 y 12 comprenden metano, olefinas y aromáticos, respectivamente. Las unidades que producen hidrógeno 9 también producen una corriente 15 que contiene hidrógeno. La corriente 15 originada en las unidades que producen hidrógeno 9 se integra en las unidades que consumen hidrógeno 2. En algunas realizaciones, el hidrógeno producido en las unidades 9 se envía, mediante la línea 13, a otras unidades, es decir, no a las unidades 2. En otras realizaciones, la deficiencia de hidrógeno se resuelve mediante el suministro de hidrogeno mediante la línea 13. En una realización, las unidades 2 pueden comprender un regenerador de nafta, especialmente cuando hay una necesidad urgente de hidrógeno ya que dicho regenerador de nafta produce hidrógeno, que es hidrógeno que puede usarse en, por ejemplo, una unidad de hidrocraqueo. Para los expertos en la materia está claro que se necesita la purificación y compresión de la corriente o corrientes de hidrogeno. Desde el punto de vista de la legibilidad, estas etapas del proceso y unidades del proceso se han omitido en esta ocasión.

Con referencia ahora al proceso y aparato representados esquemáticamente en la figura 2, se muestra un diagrama de flujo del proceso 101 para convertir hidrocarburos en olefinas y BTXE, en el que el proceso de conversión comprende la integración de unidades del proceso que consumen hidrógeno con unidades que producen hidrógeno.

La fracción de petróleo crudo 1 se envía a una unidad de destilación 4 del tipo CDU preflash y produce una corriente ligera 7, que comprende productos ligeros SR + nafta ligera SR y una corriente del fondo 2. La corriente del fondo 2 se envía a la unidad de destilación atmosférica 5 que produce la corriente 8 que comprende nafta pesada SR, la corriente 47 que comprende gasóleo atmosférico (AGO) y una corriente 9, que comprende queroseno SR y gasóleo. La corriente del fondo 3 que proviene de la destilación atmosférica 5 se envía a una unidad de destilación de vacío 6 que produce una corriente 10, que comprende gasóleo de vacío y una corriente 11, que comprende residuos de vacío. La corriente 10 y la corriente 47 se envían a una unidad de hidrocraqueo 12 que produce una corriente de nafta 15, una corriente gaseosa 17, que comprende productos ligeros de hidrocraqueo, una corriente 19 que comprende destilados intermedios de hidrocraqueo. La corriente 11 se trata adicionalmente en el hidrocraqueador

de residuos 13 que produce la corriente 14, que comprende brea y una corriente 20. La corriente 9, la corriente 19 y la corriente 20 se tratan adicionalmente en una unidad de hidrocrqueo 18, también identificada como abertura de anillo aromático + hidrocrqueador de gasolina. La unidad de hidrocrqueo 18 produce la corriente 22 que comprende LPG + productos ligeros y una corriente 23 que comprende BTXE. Las corrientes 7, 8 y la corriente 15 se envían a una unidad de hidrocrqueo 16, también identificada como hidrocrqueador de suministro, que produce la corriente 24, que comprende LPG + productos ligeros y una ligera 21, que comprende BTXE. La corriente 17, la corriente 24 y la corriente 22 se envían a una unidad de separación de gases 25 que produce la corriente 30, que comprende CH<sub>4</sub>, una corriente 31, que comprende H<sub>2</sub>. Una corriente rica en etano que proviene de la unidad de separación de gases 25 se envía a la unidad de craqueo por vapor 27 que produce la corriente 32, que comprende olefinas y aromáticos, la corriente 33 que comprende CH<sub>4</sub> y la corriente 34 que comprende H<sub>2</sub>. Una corriente rica en propano que proviene de la unidad de separación de gases 25 se envía a la unidad de deshidrogenación de propano 28 que produce la corriente 35, que comprende propileno, la corriente 36 que comprende CH<sub>4</sub> y la corriente 37 que comprende H<sub>2</sub>. Una corriente rica en n-butano e i-butano que proviene de la unidad de separación de gases 25 se envía a la unidad de deshidrogenación de butano 29 que produce la corriente 38, que comprende butileno, la corriente 39 que comprende CH<sub>4</sub> y la corriente 40 que comprende H<sub>2</sub>. La corriente 21 rica en BTXE y la corriente 23 rica en BTXE se mezclan y se envían como la corriente 26 para procesamiento adicional.

En la figura 2, las unidades que producen hidrógeno, es decir, la unidad de craqueo por vapor 27, la unidad de deshidrogenación de propano 28 y la unidad de deshidrogenación de butano 29 proporcionan el hidrógeno necesario para las unidades de hidrocrqueo 12, 13, 16, 18. Además, la unidad de separación de gases 25 también proporciona una corriente 31 rica en hidrógeno, pudiendo dicha corriente 31 enviarse a las unidades que consumen hidrógeno 12, 13, 16, 18, también. Las corrientes que comprende hidrógeno 31, 34, 37 y 40 se envían mediante las líneas 45, 46, 48, 49 a las unidades de hidrocrqueo 16, 18, 12, 13.

La figura 3 difiere del proceso mostrado en la figura 2 básicamente en la presencia de unidades adicionales 60, 61. La unidad 60 es un regenerador catalítico y produce una corriente que contiene hidrógeno 53. Como se muestra en esta figura 3, también es posible evitar la unidad 60, lo que significa que las corrientes 8, 15 se envían directamente a la unidad 16. La unidad 61 es una unidad de aromatización LPG en la que una parte del propano y el butano se procesa en la unidad de aromatización de LPG 61 en lugar de en la unidad de deshidrogenación de propano 28 y la unidad de deshidrogenación de butano 29. La unidad 61 produce una corriente 50, que comprende butileno/propileno, la corriente 51 que comprende CH<sub>4</sub> y la corriente 52 que comprende H<sub>2</sub>.

La figura 3 muestra una unidad de regeneración 60 delante de la unidad de hidrocrqueo 16, también identificada como hidrocrqueador de suministro. Preferiblemente, el suministro a la unidad de regeneración 60 tiene que tratarse en primer lugar en una unidad HDS (hidrodesulfuración). Además, puede haber una unidad despentanizadora delante de la unidad de regeneración 60 para separar C<sub>5</sub>- de la nafta que entra en la unidad de regeneración catalítica 60, pudiendo enviarse esta fracción C<sub>5</sub>- a la unidad de hidrocrqueo de suministro 16.

## Ejemplos

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

Ejemplo comparativo 1 (de acuerdo con la figura 2)

Los datos experimentales proporcionados en la presente memoria se obtuvieron por modelado del diagrama de flujo en Aspen Plus. La cinética de craqueo por vapor se tuvo en cuenta rigurosamente (programa informático para los cálculos del surtido de productos del craqueador por vapor). Para el hidrocrqueo de suministro, se ha usado un esquema de reacción que se basa en datos experimentales. Para la abertura de anillo aromático seguida de hidrocrqueo de gasolina, se ha usado un esquema de reacción en que todos los compuestos multiaromáticos se convirtieron en BTXE (que es un acrónimo para BTX + etilbenceno) y LPG (misma distribución de LPG que el hidrocrqueo de suministro). Los surtidos de productos de la deshidrogenación de propano y la deshidrogenación de butano se basaron en los datos de la bibliografía. La unidad de hidrocrqueador de gasóleo y el hidrocrqueador de residuos se modelaron basándose en los datos de la bibliografía.

En el ejemplo comparativo 1, se destila petróleo crudo ligero árabe en una unidad de destilación atmosférica y una unidad de destilación al vacío. La fracción de gasóleo al vacío de la destilación de vacío se mejoró en un hidrocrqueador para producir gases, nafta y destilado intermedio. El residuo de vacío de la destilación al vacío se mejoró en un hidrocrqueador de residuos para producir destilado y brea (la brea en los cálculos suma un total de un 2 % en peso del crudo).

La corriente de tipo productos ligeros y nafta de la destilación de crudo y del hidrocrqueador VGO y del hidrocrqueador de residuos se convierten en una unidad de FHC para producir BTXE (producto) y LPG (intermedio). Además, los destilados intermedio y pesado de la destilación de crudo y del hidrocrqueador VGO y del hidrocrqueador de residuos se someten a abertura de anillo aromático que se hace funcionar en condiciones del proceso para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la unidad de abertura de anillo aromático se trata adicionalmente en una unidad GHC para producir BTXE (producto) y LPG (intermedio).

El LPG de la unidad de FHC y de la unidad de abertura de anillo aromático/hidrocrqueador de gasolina combinada

se separa en una fracción de etano, propano y butano. El etano se craquea por vapor, el propano y el butano se deshidrogenan en propileno y buteno (con selectividad de propano en propileno de un 90 % y n-butano en n-buteno de un 90 % e i-butano en i-buteno de un 90 %).

5 Los resultados se proporcionan en la tabla 1. El ejemplo comparativo 1 tiene un equilibrio de hidrógeno ligeramente positivo (liberación de H<sub>2</sub> - captación de H<sub>2</sub> = 0,01 % en peso del crudo). El producto LPG intermedio (del FHC y de la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC) es de un 79,5 % en peso del crudo.

En la figura 1, el consumo de hidrógeno y la producción de hidrogeno pueden controlarse mediante los puntos establecidos de las unidades del diagrama de flujo, sin embargo, los requisitos de hidrógeno también dependerán del tipo de petróleo crudo.

10 Ejemplos de ajustes que afectan a la producción y consumo de hidrógeno (no cuantificados):

- Unidad de abertura de anillo aromático: controlando la velocidad espacial, la presión del reactor, la temperatura del reactor y/o reciclando un corte de los productos aromáticos de nuevo al reactor, la relación del producto de monoaromáticos, diaromáticos y componentes saturados puede variarse, consumiendo una cantidad variable de hidrógeno.

15 - FHC y GHC: aumentando la velocidad espacial, disminuyendo la presión del reactor y la temperatura del reactor, el rendimiento del producto de metano puede variarse de un rendimiento mayor de metano a un rendimiento menor de metano. El metano captura mucho hidrógeno, de modo que, como resultado de la menor cantidad de metano presente en el surtido de productos, habrá más hidrógeno disponible para productos de alto valor (olefinas y BTXE).

20 - Puntos de corte de fraccionamiento de crudo: variando el punto de corte de nafta y queroseno se determina la relación de suministro al hidrocraqueador de suministro y a la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC. El consumo de hidrógeno en FHC es de un factor 2 inferior al consumo de hidrógeno suministrado a la unidad de abertura de anillo aromático (en toneladas de hidrógeno/toneladas de suministro a la unidad). Esto indica que el desplazamiento del punto de corte de destilación de nafta y destilado intermedio a una temperatura inferior reduce el consumo de hidrógeno.

25 - Hidrocraqueador de residuos: rechazar más brea da lugar a menores requisitos de hidrógeno.

- Craqueo de etano/PDH/BDH: aumentar la intensidad y/o selectividad del proceso aumentará la generación de hidrógeno.

Ejemplos 2 a 5 (de acuerdo con la figura 3)

30 La figura 3 contiene dos unidades adicionales: un regenerador de nafta catalítico (60) y una unidad de aromatización de LPG (61). Estas unidades se modelaron basándose en los datos de la bibliografía.

En este diagrama de flujo las corrientes de tipo nafta de la destilación de crudo del hidrocraqueador VGO y del hidrocraqueador de residuos pueden tratarse (parcialmente) en un regenerador de nafta catalítico antes de entrar en FHC. Como alternativa, los productos intermedios propano y/o butano pueden enviarse (parcialmente) a una unidad de aromatización de LPG en lugar de a las unidades de deshidrogenación.

35 El ejemplo 2 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: las corrientes de tipo productos ligeros y nafta de la destilación de crudo y del hidrocraqueador VGO y del hidrocraqueador de residuos se separan en un despentanizador del que se suministran las fracciones C<sub>5</sub>- a la unidad de FHC, la fracción C<sub>6</sub>+ se suministra a un regenerador de nafta catalítica. El producto de este regenerador se envía de nuevo a la unidad de FHC (el despentanizador no se muestra en la figura 3).

40 El ejemplo 3 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: el intermedio propano de FHC y de la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC, no se está convirtiendo en la unidad PDH, sino que en su lugar se está suministrando a una unidad de aromatización de LPG.

45 El ejemplo 4 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: el intermedio propano de FHC y de la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC, no se está convirtiendo en la unidad PDH, sino que en su lugar se está suministrando a una unidad de aromatización de LPG. El intermedio butano de FHC y de la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC no está convirtiendo en la unidad BDH, sino que en su lugar se está suministrando a una unidad de aromatización de LPG.

50 El ejemplo 5 es idéntico al ejemplo 1 excepto por lo siguiente: las corrientes de tipo productos ligeros y nafta de la destilación de crudo y del hidrocraqueador VGO y del hidrocraqueador de residuos se separan en un despentanizador del que las fracciones C<sub>5</sub>- se suministran a la unidad de FHC, la fracción C<sub>6</sub>+ se suministra a un regenerador de nafta catalítica. El producto de este regenerador se suministra de nuevo a la unidad de FHC (el despentanizador no se muestra en la figura 3).

El intermedio propano de FHC y de la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC no se está

## ES 2 701 817 T3

convirtiendo en la unidad PDH, sino que en su lugar se está suministrando a una unidad de aromatización de LPG.

El intermedio butano de FHC y de la unidad combinada de abertura de anillo aromático y GHC no se está convirtiendo en la unidad BDH, sino que en su lugar se está suministrando a una unidad de aromatización de LPG.

Ejemplo 6 a 10 (de acuerdo con la figura 3)

- 5 Ej. 6= igual que el ej. 1 excepto con suministro de crudo pesado árabe en lugar de petróleo crudo ligero árabe.  
 Ej. 7= igual que el ej. 2 excepto con suministro de crudo pesado árabe en lugar de petróleo crudo ligero árabe.  
 Ej. 8= igual que el ej. 3 excepto con suministro de crudo pesado árabe en lugar de petróleo crudo ligero árabe.  
 Ej. 96= igual que el ej. 4 excepto con suministro de crudo pesado árabe en lugar de petróleo crudo ligero árabe.  
 Ej. 10= igual que el ej. 5 excepto con suministro de crudo pesado árabe en lugar de petróleo crudo ligero árabe.
- 10 Los ejemplos muestran que la liberación hidrógeno - captación de H<sub>2</sub> varía en un amplio intervalo (en los ejemplos 1 a 5 de un 0,01 a un 1,76 % en peso de crudo, en el ej. 6 a 10 de un -0,89 a un 0,81 % en peso de crudo).

	Ejem- plo 1	Ejem- plo 2	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10	
Suministro	AL	AL	AL	AL	AL	AH	AH	AH	AH	AH	
Ruta para nafta, propano y butano, unidad y n.º de unidad	nafta	FHC 16	Regene- rador 60	FHC 16	FHC 16	Regene- rador 60	FHC 16	Regene- rador 60	FHC 16	FHC 16	Regene- rador 60
	C2	SC 27	SC 27	SC 27	SC 27	SC 27	SC 27	SC 27	SC 27	SC 27	
	C3	PDH 28	PDH 28	AP 61	AP 61	AP 61	PDH 28	PDH 28	AP 61	AP 61	
	C4	BDH 29	BDH 29	BDH 29	AP 61	AP 61	BDH 29	BDH 29	BDH 29	AP 61	
Liberación de H <sub>2</sub> - captación de H <sub>2</sub> , % en peso de crudo	0,01	0,92	0,74	0,98	1,76	-0,89	-0,04	-0,17	0,05	0,81	
Liberación de H <sub>2</sub> (% en peso de crudo)											
Craqueador por vapor	1,4	6,2	11,5	12,1	9,9	8,2	6,6	11,6	12,2	10,2	
PDH	1,9	9,5	0,0	0,0	0,0	10,9	9,7	0,0	0,0	0,0	
BDH	0,3	1,5	1,7	0,0	0,0	1,6	1,5	1,6	0,0	0,0	
Regenerador	0,0	6,8	0,0	0,0	6,8	0,0	6,1	0,0	0,0	6,1	
C3 Cyclar	0,0	0,0	11,6	11,6	10,1	0,0	0,0	11,5	11,5	10,2	
C4 Cyclar	0,0	0,0	0,0	2,3	2,1	0,0	0,0	0,0	2,2	2,1	
Captación de H <sub>2</sub> (% en peso de crudo)											
HC + RHC	0,6	3,4	3,4	3,4	3,4	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	
FHC	0,6	1,8	3,6	3,6	1,8	3,2	1,6	3,2	3,2	1,6	
ARO/GHC	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
LPG de FHC y de abertura de anillo aromático y GHC (% en peso de crudo)											
Etano	22,7	17,7	22,7	22,7	17,7	22,2	17,9	22,2	22,2	17,9	
Propano	47,3	40,8	47,3	47,3	40,8	46,4	39,8	46,4	46,4	39,8	
n-Butano e i-Butano	9,5	8,4	9,5	9,5	8,4	8,5	8,0	8,5	8,5	8,0	
Suma de LPG (% en peso de crudo)	79,5	67,0	79,5	79,5	67,0	77,1	65,7	77,1	77,1	65,7	
Surtido de productos, % en peso											
CH <sub>4</sub>	5,2	4,2	15,0	17,1	14,6	4,4	3,8	13,7	15,6	13,9	
C <sub>2</sub> =	21,3	17,4	27,3	28,3	23,5	20,9	17,5	26,5	27,5	23,4	
C <sub>3</sub> =	42,5	37,0	0,9	0,7	0,6	40,7	36,4	1,0	0,9	0,8	

## ES 2 701 817 T3

	Ejem- plo 1	Ejem- plo 2	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10
Suministro	AL	AL	AL	AL	AL	AH	AH	AH	AH	AH
Olefinas C4/C5	10,6	9,4	9,5	1,0	0,8	9,6	9,0	8,6	1,0	0,8
Olefinas totales	74,4	63,8	37,7	30,0	24,9	71,2	62,8	36,2	29,3	25,1
BTXE	17,9	28,5	42,2	47,2	54,2	21,7	30,0	44,9	49,4	55,0
C9+	0,6	1,5	3,1	3,7	4,2	0,7	1,3	3,2	3,6	4,0
Brea	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,1

En la tabla anterior:

AP= proceso de aromatización, FHC=craqueo por hidro craqueo de suministro, GHC=hidro craqueo de gasolina, PDH=unidad de deshidrogenación de propano, BDH=unidad de deshidrogenación de butano

- 5 A partir de la tabla anterior está claro que los ejemplos 1-2 y 6-7 se refieren al diagrama de flujo del proceso mostrado en la figura 2, y los ejemplos 3-5 y 8-10 se refieren al diagrama de flujo del proceso mostrado en la figura 2. Los números de referencia mencionados en los recuadros se refieren a las unidades del proceso mostradas en las figuras adjuntas. Todos los ejemplos incluyen claramente plantas de olefinas en las unidades de producción de hidrógeno.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de control del suministro y distribución de gas hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería integrada con plantas de olefinas y aromáticos para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos, que comprende una o más fuentes de suministro que proporcionan hidrógeno a tasas, purezas, presiones y costes individuales, múltiples sitios de consumo que consumen hidrógeno a tasas, purezas y presiones individuales y un circuito de distribución de hidrógeno de interconexión, comprendiendo dicho método la integración de las unidades del proceso que consumen hidrógeno con las unidades del proceso que producen hidrógeno, en el que tanto el hidrógeno recuperado de los efluentes de las unidades del proceso que consumen hidrógeno como el hidrógeno recuperado de las unidades del proceso que producen hidrógeno se reutilizan en las unidades del proceso que consumen hidrógeno,
- 5
- 10
- suministrar una fracción de petróleo crudo junto con hidrógeno a una o más unidades que consumen hidrogeno;
- separar el efluente o efluentes de dichas una o más unidades que consumen hidrógeno en una o más corrientes que comprenden metano, etano, propano, butano, brea y BTX;
- 15
- suministrar dicha una o más corrientes que comprenden etano, propano y butano a una o más unidades que producen hidrógeno para producir una o más corrientes que comprenden olefinas, BTX, metano e hidrógeno;
- 20
- integrar dicha corriente que comprende hidrógeno originada a partir de dichas unidades que producen hidrógeno en dicha corriente o corrientes de hidrógeno a suministrar a dicha una o más unidades que consumen hidrógeno, en el que al menos un 25 % en peso de dicha fracción de petróleo crudo se convierte en una fracción de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que comprende etano, propano y butanos, en el que dichas unidades del proceso que producen hidrógeno comprenden una unidad de craqueo por vapor y una o más unidades elegidas del grupo de unidad de deshidrogenación de propano (PDH), unidad de deshidrogenación de butano (BDH) y unidad PDH y BDH combinada,
- 25
- que comprende además establecer puntos de corte de una o más unidades de separación, tales como unidades de destilación, establecer las condiciones de funcionamiento de las unidades del proceso que consumen hidrógeno y establecer las condiciones de funcionamiento de las unidades del proceso que producen hidrógeno en un sistema de control del proceso, en el que los valores de dichos puntos de corte y condiciones de funcionamiento son tales que dicho suministro y distribución de gas hidrógeno en un sistema de hidrógeno de una refinería están controlados.
- 30
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un 50 % en peso, preferiblemente un 70 % en peso, de dicho suministro se convierte en una fracción de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que comprende etano, propano y butanos.
- 35
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas unidades del proceso que consumen hidrógeno comprenden una o más unidades elegidas del grupo de unidad de hidrocraqueo de suministro, unidad de hidrocraqueo de gasóleo, unidad de abertura de anillo aromático, unidad de hidrocraqueo de residuos, unidad de hidrocraqueo de gasolina, unidad de hidrosulfuración, unidad de hidrosaromatización y unidad hidrosalquilación.
- 40
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas unidades del proceso que producen hidrógeno comprenden además una o más unidades elegidas del grupo de unidad de regeneración de nafta catalítica y unidad de aromatización de LPG.
- 45
5. Un método de acuerdo con una cualquier o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende además purgar el exceso de hidrógeno y/o suministrar hidrógeno adicional desde las unidades que producen hidrógeno, diferentes a las unidades mencionadas anteriormente.
- 50
6. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende además suministrar dicho efluente o efluentes desde dichas unidades del proceso que consumen hidrógeno a la unidad o unidades de separación y separar los efluentes de dicha unidad o unidades de separación en una fracción ligera, una fracción C2, una fracción C3 y una fracción C4.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además suministrar dicha fracción C2 a dicha unidad de craqueo por vapor, dicha fracción C3 a dicha unidad de deshidrogenación de propano y dicha fracción C4 a dicha unidad de deshidrogenación de butano, respectivamente.
8. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 6-7, que comprende además suministrar dicha fracción C3 y/o dicha fracción C4 a dicha unidad de aromatización de LPG.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende además suministrar una fracción de petróleo crudo a una unidad regeneradora de nafta catalítica para producir hidrógeno, en el que el hidrógeno producido de esta manera se envía preferiblemente a una unidad que consume hidrógeno.

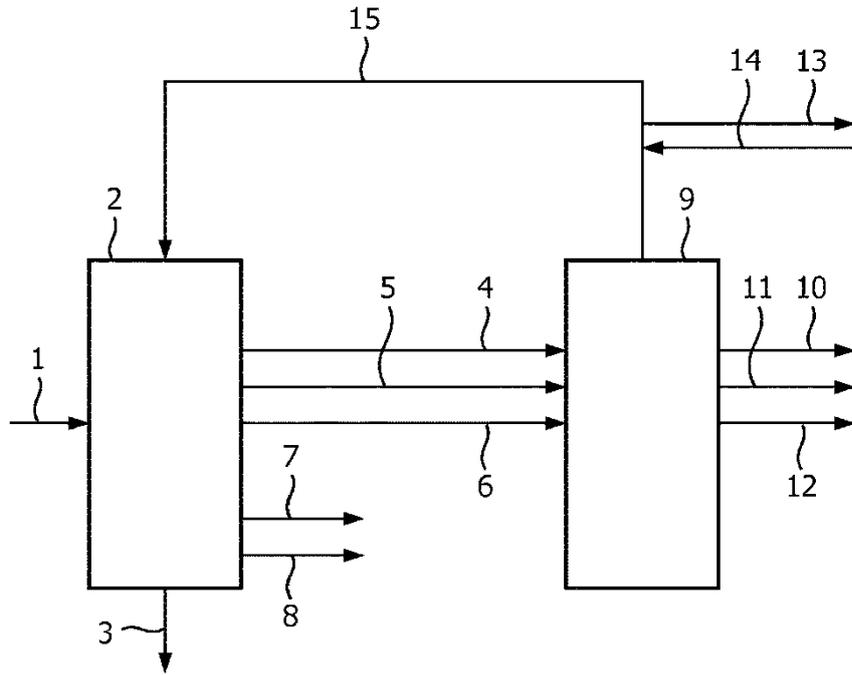


FIG. 1

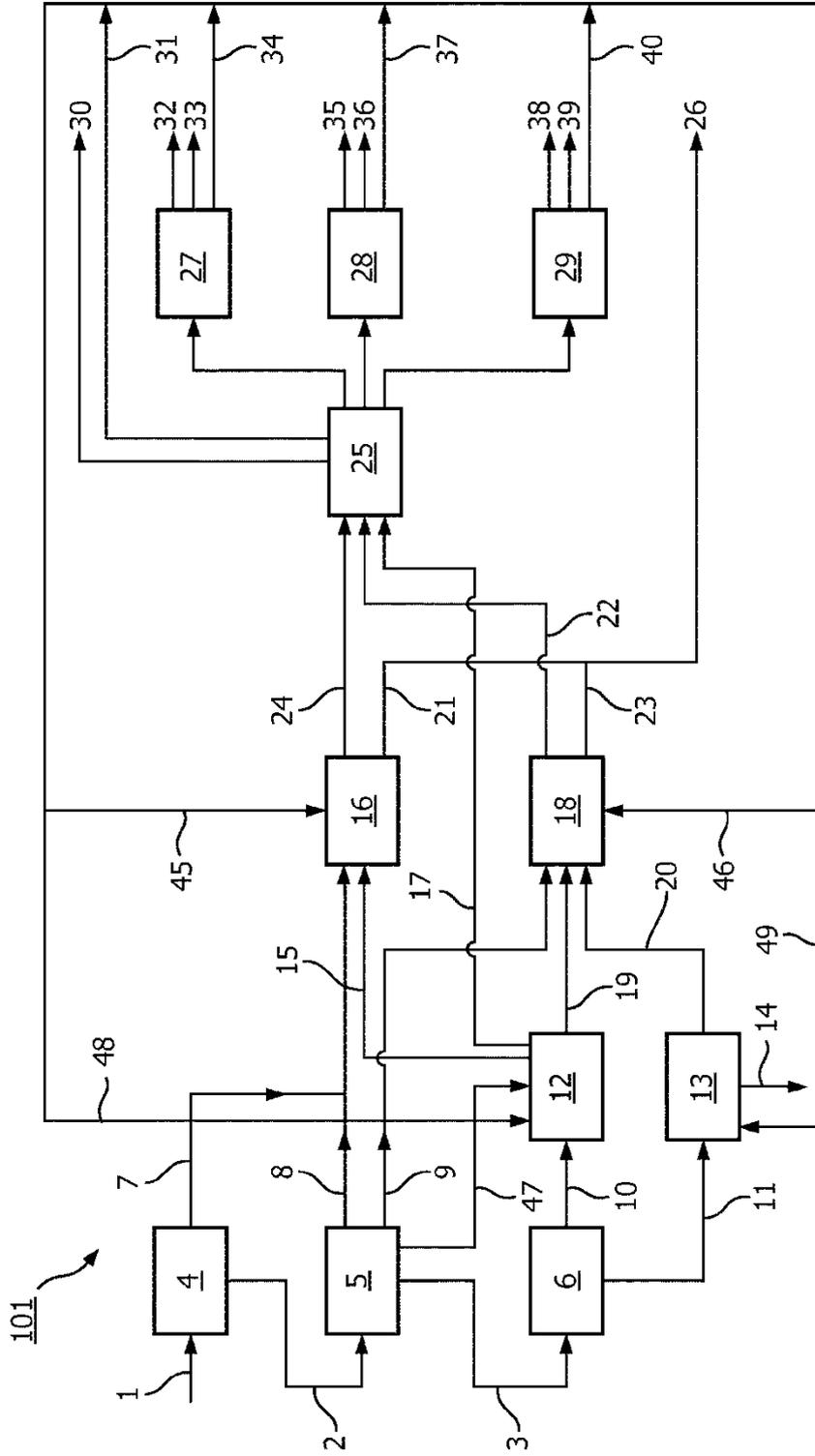


FIG. 2

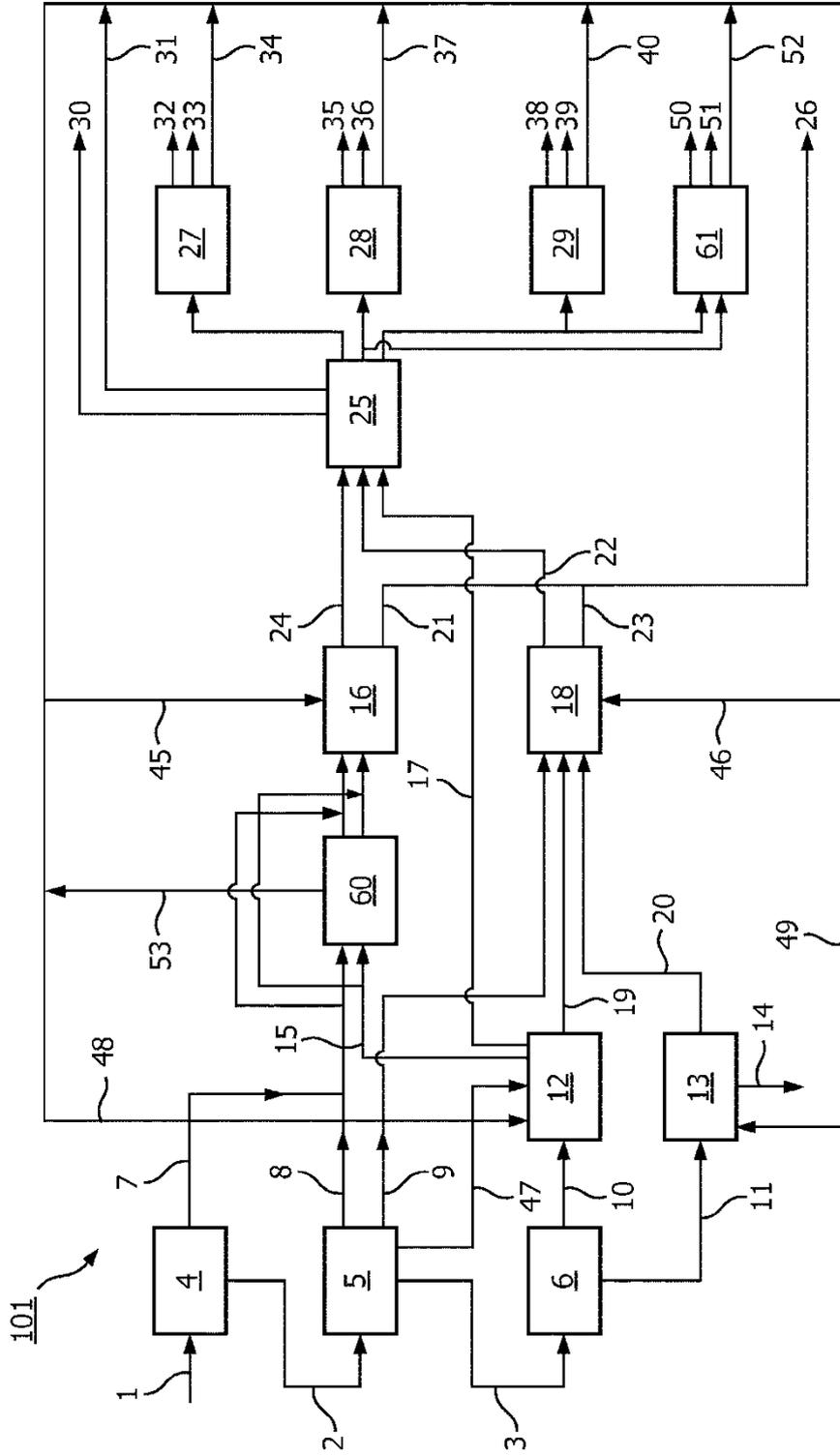


FIG. 3