

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 104**

51 Int. Cl.:

C10G 45/00	(2006.01)	C10G 47/02	(2006.01)
C10G 9/36	(2006.01)		
C10G 69/06	(2006.01)		
C10G 65/00	(2006.01)		
C10G 69/02	(2006.01)		
C10G 65/18	(2006.01)		
C10G 65/10	(2006.01)		
C10G 47/20	(2006.01)		
C10G 47/16	(2006.01)		
C10G 47/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014** **E 18205192 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2022** **EP 3460026**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de petróleo crudo en productos petroquímicos con una eficiencia mejorada de carbono**

30 Prioridad:
02.07.2013 EP 13174759

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2022

73 Titular/es:
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (50.0%)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA y
SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)

72 Inventor/es:
WARD, ANDREW MARK;
NARAYANASWAMY, RAVICHANDER;
OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA;
RAJAGOPALAN, VIJAYANAND;
SCHAERLAECKENS, EGIDIUS JACOBA MARIA y
VELASCO PELAEZ, RAUL

74 Agente/Representante:
GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 922 104 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

Procedimiento para la conversión de petróleo crudo en productos petroquímicos con una eficiencia mejorada de carbono

5 La presente invención se refiere a un procedimiento integrado para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende la destilación del petróleo crudo, el hidrocrackeo y la síntesis de olefinas.

Se ha descrito previamente que una refinería de petróleo crudo se puede integrar con plantas químicas posteriores, tales como una unidad de craqueo al vapor por pirólisis, para aumentar la producción de productos químicos de alto valor a expensas de la producción de combustibles.

10 El documento patente de los Estados Unidos 3,702,292 describe una disposición integrada de refinería de petróleo crudo para producir combustible y productos químicos, que incluye medios de destilación de petróleo crudo, medios de hidrocrackeo, medios de coquización retardada, medios de reformado, medios de producción de etileno y propileno que comprenden una unidad de craqueo al vapor por pirólisis y una unidad de separación de productos de pirólisis, medios de craqueo catalítico, medios de recuperación de productos aromáticos, medios de recuperación de butadieno y medios de alquilación en un sistema interrelacionado para producir una conversión de petróleo crudo en productos petroquímicos de aproximadamente el 50% y una conversión de petróleo crudo en combustibles de aproximadamente el 50%.

20 Uno de los principales inconvenientes de los medios y procedimientos convencionales para integrar las operaciones de las refinerías de petróleo con las plantas químicas posteriores para producir productos petroquímicos es que dichos procedimientos integrados siguen produciendo cantidades significativas de combustible. Además, los medios y procedimientos convencionales para integrar las operaciones de las refinerías de petróleo con las plantas químicas posteriores tienen una eficiencia de carbono relativamente baja en cuanto a la conversión del petróleo crudo en productos petroquímicos. El documento patente de los Estados Unidos 3.702.292 por ejemplo, desvela un procedimiento que tiene una eficiencia de carbono de menos del 50% en peso en términos de conversión de petróleo crudo en productos petroquímicos.

25 Era un objeto de la presente invención proporcionar medios y procedimientos para integrar las operaciones de las refinerías de petróleo con las plantas químicas aguas abajo que tiene una mayor producción de productos petroquímicos a expensas de la producción de combustibles y gas combustible. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar medios y procedimientos para integrar las operaciones de las refinerías de petróleo con las plantas químicas posteriores que tengan una eficiencia de carbono mejorada en cuanto a la conversión del petróleo crudo en productos petroquímicos.

30 La solución al problema anterior se consigue al proporcionar las realizaciones descritas a continuación y caracterizadas en las reivindicaciones.

35 La presente invención se refiere a un procedimiento integrado de acuerdo con la reivindicación 1, para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos. Este procedimiento también se presenta en las figuras 1 a 4 que se describen más adelante.

40 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende la destilación del petróleo crudo, el hidrocrackeo y la síntesis de olefinas, cuyo procedimiento comprende someter una alimentación del hidrocrackeo al hidrocrackeo para producir GLP y BTX y someter el GLP producido en el procedimiento a la síntesis de olefinas, en la que dicha alimentación del hidrocrackeo comprende:

una o más de las naftas, querosenos y gasóleos producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento; y
destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento.

45 Convencionalmente, los productos petroquímicos, tales como las olefinas C2 y C3, se producen sometiendo el petróleo crudo a la destilación del mismo y sometiendo las fracciones específicas de petróleo crudo obtenidas de este modo a un procedimiento de refinado. En el contexto de la presente invención, se descubrió que la eficiencia del carbono de un procedimiento integrado para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos se puede mejorar por medio del hidrocrackeo de una o más de las naftas, el queroseno y el gasóleo, es decir, los hidrocarburos C5+, para producir GLP y convertir posteriormente el GLP producido por el hidrocrackeo en olefinas, en comparación con un procedimiento en el que las mismas fracciones de petróleo crudo se someten directamente al craqueo con vapor. Como se utiliza en la presente memoria, el término "eficiencia del carbono en términos de conversión de crudos en productos petroquímicos" o "eficiencia del carbono" se refiere al porcentaje en peso de carbono comprendido en los productos petroquímicos del carbono total comprendido en el crudo, en el que dichos productos petroquímicos se seleccionan del grupo que consiste en etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno, ciclopentadieno (CPTD), benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Otras ventajas asociadas al procedimiento de la presente invención son la reducción de los gastos de capital, una mayor relación molar entre el

propileno y el etileno y una mejor producción de BTX en comparación con un procedimiento en el que los productos petroquímicos se producen sometiendo fracciones de petróleo crudo al craqueo con vapor líquido.

5 En consecuencia, el procedimiento de la presente invención implica someter los hidrocarburos C5+ a hidro craqueo para producir GLP y someter el GLP obtenido de este modo a la síntesis de olefinas. En el procedimiento de la presente invención, los hidrocarburos C+ no se someten preferentemente a la síntesis de olefinas.

10 El término "uno o más de la nafta, el queroseno y el gasóleo producidos por la destilación del crudo en el procedimiento" significa que dicho uno o más de la nafta, el queroseno y el gasóleo son producidos por la etapa del procedimiento de destilación del crudo comprendida en el procedimiento integrado de la presente invención. Además, el término "destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento" significa que dicho destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería son producidos por una etapa de procedimiento de la unidad de refinería comprendida en el procedimiento integrado de la presente invención.

En la presente invención, la alimentación del hidro craqueador comprende:

15 una o más de las naftas, querosenos y gasóleos producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento; y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento.

Preferentemente, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

20 dos o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento; y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento.

Más preferentemente, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

25 la nafta, el queroseno y el gasóleo producidos por la destilación del crudo en el procedimiento; y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento.

Particularmente preferente, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

30 una o más de las naftas, querosenos y gasóleos producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento; y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento.

Más particularmente preferente, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

35 dos o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento; y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento.

Más preferentemente, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

40 la nafta, el queroseno y el gasóleo producidos por la destilación del crudo en el procedimiento; y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento.

La técnica anterior describe procedimientos para producir productos petroquímicos a partir de alimentaciones específicas de hidrocarburos, tales como fracciones específicas de petróleo crudo y/o destilados derivados de unidades de refinería.

45 El documento patente WO 2006/137615 A1 describe un procedimiento para aumentar la producción de hidrocarburos de olefina ligeros C2-C4 por medio de la integración de un procedimiento para producir un compuesto de carbono de hidrocarburo de olefina ligero a partir de una materia prima de hidrocarburo que comprende alimentar dicha materia prima de hidrocarburo en un horno de pirólisis para llevar a cabo una reacción de pirólisis, alimentar las gasolinas de pirólisis separadas producidas en la reacción de pirólisis, una materia prima de hidrocarburo e hidrógeno en una zona de reacción para convertir la materia prima de hidrocarburo en presencia de un catalizador en un compuesto de hidrocarburo aromático y un hidrocarburo no aromático rico en GLP por medio de una reacción de hidro craqueo. Los productos de la reacción de hidro craqueo se someten a una separación gas-líquido en la que el gas resultante que comprende etano y GLP se hace circular hacia el mismo procedimiento de compresión y fraccionamiento utilizado para separar los productos producidos en la reacción de pirólisis. El documento patente WO 2006/137615 A1 describe además que las parafinas C2-C4 recuperadas en el procedimiento de compresión y fraccionamiento utilizado para separar los productos producidos en la reacción de pirólisis pueden circular hacia el horno de pirólisis.

El procedimiento del documento patente WO 2006/137615 A1 se caracteriza, entre otras cosas, porque la materia prima de hidrocarburo tiene un punto de ebullición de 30 a 250 °C y se puede seleccionar del grupo que consiste en reformado, gasolina de pirólisis, gasolina de craqueo catalítico fluidizado, mezcla que contiene aromáticos C9+, nafta y mezclas de los mismos. El documento patente WO 2006/137615 A1 en consecuencia, no desvela un procedimiento integrado para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos. Además, el documento patente WO 2006/137615 A1 enseña que las materias primas de hidrocarburos se deben someter directamente al craqueo con vapor líquido. Por lo tanto, el documento patente WO 2006/137615 A1 no enseña que sería ventajoso someter primero la materia prima de hidrocarburos a hidro craqueo para producir GLP y someter el GLP obtenido de este modo a la síntesis de olefinas en lugar de someter dicha materia prima de hidrocarburos directamente a la síntesis de olefinas.

El documento patente US 2007/0062848 A1 describe un procedimiento para tratar compuestos de hidrocarburos que comprenden dos o más anillos aromáticos fusionados para saturar al menos un anillo y a continuación escindir el anillo saturado resultante de la porción aromática del compuesto para producir una corriente de alcanos C2-4 y una corriente aromática. La corriente de alcanos C2-4 producida en el procedimiento se alimenta a un craqueador de hidrocarburos para que el hidrógeno del craqueador se pueda utilizar para saturar y escindir los compuestos que comprenden dos o más anillos aromáticos fusionados. El documento patente WO 2006/137615 A1 no desvela que las fracciones de petróleo crudo, tales como la nafta y el gasóleo, o los destilados producidos en el procedimiento, tales como la gasolina del craqueador catalítico o la gasolina derivada de la unidad de desdoblamiento del anillo aromático, se puedan someter al hidro craqueo para producir GLP y BTX.

El documento patente US 2003/0221990 A1 describe un procedimiento de hidro craqueo multietapa en el que los productos ligeros de la primera etapa, tales como la nafta, el queroseno y el gasóleo, se unen a la nafta, el queroseno y el gasóleo de otras fuentes y se reciclan desde el fraccionamiento a un hidro craqueo de segunda etapa (o de etapa posterior) para producir productos más ligeros, como el gas y la nafta. El documento patente US 2003/0221990 A1 no desvela la síntesis de olefinas.

El documento US 3,891,539 describe un procedimiento de hidro craqueo para convertir petróleo de hidrocarburo pesado en combustibles. El procedimiento del documento patente US 3.891.539 comprende, entre otras cosas, el hidro craqueo de una carga de petróleo de hidrocarburo pesado en una primera zona de hidro craqueo en presencia de un catalizador de hidro craqueo poroso a fin de obtener principalmente gasóleo y el hidro craqueo del gasóleo obtenido de este modo en una segunda zona de hidro craqueo para producir gasolina. El documento patente US 3.891.539 no desvela las etapas del procedimiento adecuados para la producción de productos petroquímicos como el BTX o las olefinas.

El documento patente US 3.449.460 describe un procedimiento para mejorar una materia prima de hidrocarburo aromático con un punto de ebullición de hasta 200 °C, que comprende la separación de dicha materia prima en una primera fracción con un punto de ebullición en el intervalo de 80 °C y 120 °C y una segunda fracción con un punto de ebullición en el intervalo de 120 °C y 200 °C, y el sometimiento de la primera fracción a una primera etapa y a las siguientes etapas de una zona de hidro agregación, el sometimiento de dicha segunda fracción a una zona de hidrogenación y el suministro de la fracción hidrogenada a una segunda etapa de una zona de hidro agregación. El documento patente US 3.449.460 no desvela un procedimiento de conversión de hidrocarburos con un punto de ebullición de 200 °C o más. Además, el documento patente US 3.449.460 no desvela la síntesis de olefinas.

El término "petróleo crudo", como se utiliza en la presente memoria, se refiere al petróleo extraído de las formaciones geológicas en su forma no refinada. También se entenderá que el término petróleo crudo incluye el que ha sido sometido a separaciones agua-petróleo y/o separación gas-petróleo y/o desalación y/o estabilización. Cualquier petróleo crudo es adecuado como material de partida para el procedimiento de esta invención, lo que incluye el Arabian Heavy, el Arabian Light, otros crudos del Golfo, el Brent, los crudos del Mar del Norte, los crudos del Norte y del Oeste de África, los crudos indonesios, los crudos chinos y sus mezclas, pero también el petróleo de esquisto, las arenas bituminosas, los condensados de gas y los aceites biológicos. El petróleo crudo utilizado como alimentación del procedimiento de la presente invención es preferentemente petróleo convencional que tiene una gravedad API de más de 20° API de acuerdo con la norma ASTM D287. Más preferentemente, el petróleo crudo utilizado en el procedimiento de la presente invención es un petróleo crudo ligero que tiene una gravedad API de más de 30° API. Lo más preferente es que el petróleo crudo utilizado en el procedimiento de la presente invención comprenda el Arabian Light Crude Oil. El Arabian Light Crude Oil suele tener una gravedad API en el intervalo de 32 a 36° API y un contenido de azufre en el intervalo de 1,5 a 4,5% en peso.

El término "productos petroquímicos" o "productos petroquímicos", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a los productos químicos derivados del petróleo crudo que no se utilizan como combustibles. Los productos petroquímicos incluyen olefinas y aromáticos que se utilizan como materia prima básica para producir productos químicos y polímeros. Los productos petroquímicos de alto valor incluyen las olefinas y los aromáticos. Las olefinas típicas de alto valor incluyen, entre otras, el etileno, el propileno, el butadieno, el butileno-1, el isobutileno, el isopreno, el ciclopentadieno y el estireno. Los aromáticos típicos de alto valor incluyen, entre otros, el benceno, el tolueno, el xileno y el etilbenceno.

El término "combustibles", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a los productos derivados del petróleo

crudo utilizados como portadores de energía. A diferencia de los productos petroquímicos, que son un conjunto de compuestos bien definidos, los combustibles suelen ser mezclas complejas de diferentes compuestos de hidrocarburos. Los combustibles que suelen producir las refinerías de petróleo son, entre otros, la gasolina, el combustible para aviones, el gasóleo, el fuelóleo pesado y el coque de petróleo.

- 5 El término "gases producidos por la unidad de destilación de crudo" o "fracción de gases", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la fracción obtenida en un procedimiento de destilación de crudo que es gaseosa a temperatura ambiente. En consecuencia, la "fracción de gases" derivada de la destilación del crudo comprende principalmente hidrocarburos C1-C4 y puede comprender además impurezas como el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono. En esta memoria descriptiva, las demás fracciones del petróleo obtenidas por destilación del crudo se denominan "nafta", "queroseno", "gasóleo" y "residuo". Los términos nafta, queroseno, gasóleo y residuo se utilizan en la presente memoria con el significado generalmente aceptado en el campo de los procedimientos de refinería de petróleo; véase Alfke et al. (2007) Oil Refining, Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann y Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. A este respecto, hay que tener en cuenta que puede haber un solapamiento entre las diferentes fracciones de destilación del petróleo crudo debido a la compleja mezcla de los compuestos de hidrocarburos incluidos en el petróleo crudo y a los límites técnicos del procedimiento de destilación del petróleo crudo. Preferentemente, el término "nafta", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un intervalo de puntos de ebullición de aproximadamente 20 a 200 °C, más preferentemente de aproximadamente 30 a 190 °C. Preferentemente, la nafta ligera es la fracción que tiene un intervalo de puntos de ebullición de aproximadamente 20 a 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 30 a 90 °C. La nafta pesada tiene preferentemente un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 80 a 200 °C, más preferentemente de aproximadamente 90 a 190 °C. Preferentemente, el término "queroseno", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180 a 270 °C, más preferentemente de aproximadamente 190 a 260 °C. Preferentemente, el término "gasóleo" utilizado en el presente documento se refiere a la fracción de petróleo obtenida por medio de la destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 250 a 360 °C, más preferentemente de aproximadamente 260 a 350 °C. Preferentemente, el término "residuo" se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición superior a 340 °C, preferentemente superior a 350 °C.
- 30 Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de refinería" se refiere a una sección de un complejo de plantas petroquímicas para la conversión química del petróleo crudo en productos petroquímicos y combustibles. A este respecto, cabe señalar que una unidad de síntesis de olefinas, tal como un craqueador de vapor, también se considera que representa una "unidad de refinería". En esta memoria descriptiva, las diferentes corrientes de hidrocarburos producidas por las unidades de refinería o producidas en las operaciones de las unidades de refinería se denominan: gases derivados de la unidad de refinería, destilado ligero derivado de la unidad de refinería, destilado medio derivado de la unidad de refinería y destilado pesado derivado de la unidad de refinería. Por consiguiente, un destilado derivado de la unidad de refinería se obtiene como resultado de una conversión química seguida de una separación, por ejemplo, por destilación o por extracción, lo que contrasta con una fracción de petróleo crudo. El término "gases derivados de la unidad de refinería" se refiere a la fracción de los productos producidos en una unidad de refinería que es gaseosa a temperatura ambiente. En consecuencia, la corriente de gas derivada de la unidad de refinería puede comprender compuestos gaseosos como el GLP y el metano. Otros componentes incluidos en el flujo de gas derivado de la unidad de refinería pueden ser el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno. Los términos destilado ligero, destilado medio y destilado pesado se utilizan en la presente memoria con su significado generalmente aceptado en el ámbito de los procedimientos de refinería del petróleo; véase Speight, J. G. (2005) loc.cit. A este respecto, hay que tener en cuenta que puede haber un solapamiento entre las diferentes fracciones de destilación debido a la compleja mezcla de los compuestos de hidrocarburos comprendidos en la corriente de productos producidos por las operaciones de las unidades de refinería y a los límites técnicos del procedimiento de destilación utilizado para separar las diferentes fracciones. Preferentemente, el destilado ligero derivado de la unidad de refinería es el destilado de hidrocarburos obtenido en un procedimiento de unidad de refinería que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 20 a 200 °C, más preferentemente de aproximadamente 30 a 190 °C. El "destilado ligero" suele ser relativamente rico en hidrocarburos aromáticos con un anillo aromático. preferentemente, el destilado medio derivado de la unidad de refinería es el destilado de hidrocarburos obtenido en un procedimiento de unidad de refinería que tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 180 a 360 °C, más preferentemente de aproximadamente 190 a 350 °C. El "destilado medio" es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos con dos anillos aromáticos. Preferentemente, el destilado pesado derivado de la unidad de refinería es el destilado de hidrocarburos obtenido en un procedimiento de unidad de refinería que tiene un punto de ebullición superior a aproximadamente 340 °C, más preferentemente superior a aproximadamente 350 °C. El "destilado pesado" es relativamente rico en hidrocarburos con anillos aromáticos condensados.
- 60 El término "alcano" o "alcanos" se utiliza en la presente memoria con su significado establecido y, por consiguiente, describe los hidrocarburos acíclicos ramificados o no ramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2} , y que, de este modo, están formados totalmente por átomos de hidrógeno y átomos de carbono saturados; véase, por ejemplo IUPAC. Compendio de Terminología Química, 2ª ed. (1997). El término "alcanos" describe, por lo tanto, los

alcanos no ramificados ("parafinas normales" o "n-parafinas" o "n-alcanos") y los alcanos ramificados ("isoparafinas" o "iso-alcanos"), pero excluye los naftenos (cicloalcanos).

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

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

El término "olefina" se utiliza en la presente memoria con su significado bien establecido. En consecuencia, la olefina se refiere a un compuesto de hidrocarburo insaturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferentemente, el término "olefinas" se refiere a una mezcla que comprende dos o más de etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno y ciclopentadieno.

El término "GLP", como se utiliza en la presente memoria, se refiere al acrónimo bien establecido del término "gas licuado de petróleo". El GLP consiste generalmente en una mezcla de hidrocarburos C2-C4, es decir, una mezcla de hidrocarburos C2, C3 y C4.

Uno de los productos petroquímicos producidos en el procedimiento de la presente invención es el BTX. El término "BTX", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una mezcla de benceno, tolueno y xilenos. Preferentemente, el producto producido en el procedimiento de la presente invención comprende otros hidrocarburos aromáticos útiles tales como el etilbenceno. En consecuencia, la presente invención proporciona preferentemente un procedimiento 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 ser sometido directamente a una separación posterior, por ejemplo, por destilación, para proporcionar diferentes corrientes de productos purificados. 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.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "hidrocarburos C#", en el que "#" es un número entero positivo, pretende describir todos los hidrocarburos que tienen # átomos de carbono. Además, el término "hidrocarburos C#+" se refiere a todas las moléculas de hidrocarburos que tienen # o más átomos de carbono. Por consiguiente, el término "hidrocarburos C5+" se refiere a una mezcla de hidrocarburos con 5 o más átomos de carbono. El término "alcanos C5+" se refiere a los alcanos que tienen 5 o más átomos de carbono.

El procedimiento de la presente invención implica la destilación de crudo, que comprende la separación de diferentes fracciones de crudo basadas en una diferencia de punto de ebullición. Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de destilación de crudo" o "unidad de destilación de crudo" se refiere a la columna de fraccionamiento que se utiliza para separar el crudo en fracciones por medio de destilación fraccionada; véase Alfke et al. (2007) loc.cit. Preferentemente, el petróleo crudo se procesa en una unidad de destilación atmosférica para separar el gasóleo y las fracciones más ligeras de los componentes de mayor ebullición (residuo atmosférico o "resid"). En la presente invención, no es necesario pasar el residuo a una unidad de destilación al vacío para su posterior fraccionamiento, y es posible procesar el residuo como una única fracción.

Sin embargo, en el caso de alimentaciones de petróleo crudo relativamente pesado, puede ser ventajoso fraccionar aún más el residuo mediante el uso de una unidad de destilación al vacío para separar aún más el residuo en una fracción de gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío. En caso de que se utilice la destilación al vacío, la fracción de gasóleo al vacío y la fracción de residuo al vacío se pueden procesar por separado en las unidades de refinería posteriores. Por ejemplo, la fracción de residuos al vacío se puede someter específicamente a un desasfaltado con disolvente antes de su posterior procesamiento. Preferentemente, el término "gasóleo de vacío", como se utiliza en el presente documento, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 340 a 560 °C, más preferentemente de aproximadamente 350 a 550 °C. Preferentemente, el término "residuo de vacío" se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición superior a unos 540 °C, preferentemente superior a unos 550 °C.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de hidrocrqueo" o "hidrocrqueo" se refiere a una unidad de refinería en la que se lleva a cabo un procedimiento de hidrocrqueo, es decir, un procedimiento de craqueo catalítico asistido por la presencia de una presión parcial elevada de hidrógeno; véase, por ejemplo, Alfke et al. (2007) loc.cit. Los productos de este procedimiento son hidrocarburos saturados, hidrocarburos nafténicos (cicloalcanos) y, en función de las condiciones de reacción, tales como la temperatura, la presión y la velocidad espacial y la actividad del catalizador, hidrocarburos aromáticos, incluido el BTX. Las condiciones de procedimiento utilizadas para el hidrocrqueo incluyen generalmente una temperatura de procedimiento de 200 a 600 °C, presiones elevadas de 0,2 a 20 MPa, velocidades espaciales entre 0,1 a 10 h⁻¹. Las reacciones de hidrocrqueo proceden a

través de un mecanismo bifuncional que requiere una función ácida, que proporciona el craqueo y la isomerización y que proporciona la ruptura y/o el reordenamiento de los enlaces carbono-carbono comprendidos en los compuestos de hidrocarburos comprendidos en la alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos de los catalizadores utilizados para el procedimiento de hidrocrqueo están formados por la combinación de varios metales de transición, o sulfuros metálicos con el soporte sólido, tales como la alúmina, la sílice, la alúmina-sílice, la magnesia y las zeolitas.

La alimentación del hidrocrqueador utilizada en el procedimiento de la presente invención comprende preferentemente nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento y destilado ligero derivado de la unidad de refinería y destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento.

El GLP producido en el procedimiento que se somete a la síntesis de olefinas comprende preferentemente GLP comprendido en la fracción de gases derivados de la destilación del crudo y GLP comprendido en los gases derivados de la unidad de refinería.

El procedimiento de la presente invención comprende someter el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y la nafta al hidrocrqueo y someter el destilado medio derivado de la unidad de refinería y uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo a la apertura del anillo aromático.

Al someter específicamente el destilado medio derivado de la unidad de refinería y uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo a la apertura del anillo aromático, la eficiencia del carbono del procedimiento de la presente invención se puede mejorar aún más. El destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático se combina con la nafta y se somete a hidrocrqueo.

La "unidad de apertura de anillos aromáticos" se refiere a una unidad de refinería en la que se lleva a cabo el procedimiento de apertura de anillos aromáticos. La apertura del anillo aromático es un procedimiento específico de hidrocrqueo especialmente adecuado para convertir una alimentación relativamente rica en hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición en la gama de puntos de ebullición del queroseno y del gasóleo, y opcionalmente en la gama de puntos de ebullición del gasóleo de vacío, para producir GLP y, dependiendo del procedimiento específico y/o de las condiciones del procedimiento, un destilado ligero (gasolina derivada de ARO). Este procedimiento de apertura de anillos aromáticos (procedimiento ARO) se describe, por ejemplo, en el documento US3256176 y en el documento US4789457. Dichos procedimientos pueden comprender un único reactor catalítico de lecho fijo o dos reactores de este tipo en serie junto con una o más unidades de fraccionamiento para separar los productos deseados del material no convertido y también pueden incorporar la capacidad de reciclar el material no convertido a uno o ambos reactores. Los reactores pueden funcionar a una temperatura de 200 a 600 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, a una presión de 3 a 35 MPa, preferentemente de 5 a 20MPa, junto con un 5 a 20 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos), en el que dicho hidrógeno puede fluir en co-corriente con la materia prima de hidrocarburos o en contracorriente con la dirección del flujo de la materia prima de hidrocarburos, en presencia de un catalizador de doble función activo tanto para la hidrogenación-deshidrogenación como para la escisión de anillos, en el que dicha saturación de anillos aromáticos y la escisión de anillos se puede llevar a cabo. Los catalizadores utilizados en tales procedimientos comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma metálica o de sulfuro metálico soportado en un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. A este respecto, cabe señalar que el término "apoyado en", como se utiliza en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional de proporcionar un catalizador que combine uno o más elementos con un soporte catalítico. Al adaptar la composición del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, se puede dirigir el procedimiento hacia la saturación completa y la posterior escisión de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y la posterior escisión de todos los anillos menos uno. En este último caso, el procedimiento ARO produce un destilado ligero ("ARO-gasolina") que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburos con un anillo aromático y/o nafténico. En el contexto de la presente invención, se prefiere utilizar un procedimiento de apertura de anillos aromáticos optimizado para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y de este modo producir un destilado ligero relativamente rico en compuestos de hidrocarburos con un anillo aromático o nafténico. Otro procedimiento de apertura de anillos aromáticos (procedimiento ARO) se describe en el documento US 7,513,988. Por consiguiente, el procedimiento ARO puede comprender la saturación del anillo aromático a una temperatura de 100 a 500 °C, preferentemente 200 a 500 °C, más preferentemente 300 a 500 °C, una presión de 2 a 10 MPa junto con 5 a 30 % en peso, preferentemente 10 a 30 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrogenación aromática y la rotura del anillo a una temperatura de 200 a 600 °C, preferentemente 300 a 400 °C, una presión de 1-12 MPa junto con 5 a 20 % en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de escisión de anillos, en el que dicha saturación de anillos aromáticos y la escisión de anillos se puede llevar a cabo en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación aromática puede ser un catalizador convencional de hidrogenación/hidrotratamiento, tal como un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. El catalizador de escisión del anillo comprende un metal de transición o un componente de sulfuro metálico y un soporte. Preferentemente, 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

soportado en un sólido ácido tal como alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. Al adaptar la composición del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, se puede dirigir el procedimiento hacia la saturación completa y la posterior escisión de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y la posterior escisión de todos los anillos menos uno. En este último caso, el procedimiento ARO produce un destilado ligero ("ARO-gasolina") que es relativamente rico en compuestos de hidrocarburos con un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, se prefiere utilizar un procedimiento de apertura de anillos aromáticos optimizado para mantener un anillo aromático intacto y de este modo producir un destilado ligero relativamente rico en compuestos de hidrocarburos con un anillo aromático.

El procedimiento de la presente invención comprende:

- 10 (a) someter el petróleo crudo a la destilación para producir fracción de gases, nafta, queroseno, gasóleo y residuo;
- (b) someter al residuo a un procedimiento de mejora para producir GLP, destilado ligero y destilado medio;
- (c) someter el destilado intermedio producido por el mejoramiento de los residuos y uno o varios seleccionados del grupo formado por el queroseno y el gasóleo a la apertura del anillo aromático para producir GLP y destilado
- 15 ligero;
- (d) someter el destilado ligero producido por la mejora de los residuos, el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático y la nafta a un procedimiento de hidrocrqueo para producir GLP y BTX; y
- (e) someter el GLP producido en el procedimiento integrado a la síntesis de olefinas.

Al someter específicamente el residuo a la mejora del residuo para producir GLP, destilado ligero y destilado medio y al someter el destilado ligero y el destilado medio al hidrocrqueo para producir finalmente GLP y BTX, se puede mejorar aún más la eficiencia del carbono del procedimiento de la presente invención.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de mejora de residuos" se refiere a una unidad de refinería adecuada para el procedimiento de mejora de residuos, que es un procedimiento para romper los hidrocarburos comprendidos en el residuo y/o el destilado pesado derivado de la unidad de refinería en hidrocarburos de menor punto de ebullición; véase Alfke *et al.* (2007) loc.cit. Entre las tecnologías disponibles en el mercado se encuentran la coquización retardada, la coquización fluida, el FCC de residuos, el Flexicoker, el rompeviscoso o el hidroviscoso catalítico. Preferentemente, la unidad de mejora de residuos puede ser una unidad de coquización o un hidrocrqueador de residuos. Una "unidad de coquización" es una unidad de procesamiento de la refinería de petróleo que convierte el residuo en GLP, destilado ligero, destilado medio, destilado pesado y coque de petróleo. El procedimiento rompe térmicamente las moléculas de hidrocarburos de cadena larga del aceite residual en moléculas de cadena más corta.

La alimentación para el mejoramiento de residuos comprende preferentemente residuos y destilado pesado producido en el procedimiento. Este destilado pesado puede comprender el destilado pesado producido por un craqueador de vapor, tal como el aceite de negro de humo y/o el destilado craqueado, pero también puede comprender el destilado pesado producido por el mejoramiento de residuos, que se puede reciclar hasta su extinción. Sin embargo, una corriente de brea relativamente pequeña puede ser purgada del procedimiento.

Preferentemente, el mejoramiento de residuos utilizado en el procedimiento de la presente invención es el hidrocrqueo de residuos.

Al seleccionar el hidrocrqueo de residuos en lugar de otros medios para la mejora de los residuos, la eficiencia del carbono del procedimiento de la presente invención se puede mejorar aún más.

Un "hidrocrqueador de residuos" es una unidad de procesamiento de refinería de petróleo que es adecuada para el procedimiento de hidrocrqueo de residuos, que es un procedimiento para convertir los residuos en GLP, destilado ligero, destilado medio y destilado pesado. Los procedimientos de hidrocrqueo de residuos son bien conocidos en la técnica; véase, por ejemplo, Alfke *et al.* (2007) loc.cit. En consecuencia, en el hidrocrqueo comercial se emplean 3 tipos básicos de reactores, que son el de lecho fijo (lecho de goteo), el de lecho ebullición y el de lodo (flujo arrastrado). Los procedimientos de hidrocrqueo de residuos en lecho fijo están bien establecidos y son capaces de procesar flujos contaminados tales como los residuos atmosféricos y los residuos de vacío para producir destilados ligeros y medios que pueden ser procesados posteriormente para producir olefinas y aromáticos. Los catalizadores utilizados en los procedimientos de hidrocrqueo de residuos en lecho fijo comprenden comúnmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, típicamente alúmina. En el caso de alimentaciones muy contaminadas, el catalizador en los procedimientos de hidrocrqueo de residuos de lecho fijo también se puede reponer hasta cierto punto (lecho móvil). Las condiciones del procedimiento comprenden comúnmente una temperatura de 350 a 450 °C y una presión de 2 a 20 MPa. Los procedimientos de hidrocrqueo de residuos en lecho ebullición también están bien establecidos y se caracterizan, entre otras cosas, por el hecho de que el catalizador se sustituye continuamente, lo que permite el procesamiento de materias primas muy contaminadas. Los catalizadores utilizados en los procedimientos de hidrocrqueo de residuos en lecho ebullición comprenden comúnmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, típicamente alúmina. El pequeño tamaño de las partículas de los catalizadores empleados aumenta eficazmente su actividad (c.f. formulaciones similares en formas adecuadas para aplicaciones de lecho

fijo). Estos dos factores permiten que los procedimientos de hidrocrqueo de lecho ebullición alcancen rendimientos significativamente mayores de productos ligeros y niveles más altos de adición de hidrógeno en comparación con las unidades de hidrocrqueo de lecho fijo. Las condiciones del procedimiento comprenden comúnmente una temperatura de 350 a 450 °C y una presión de 5 a 25 MPa. Los procedimientos de hidrocrqueo de residuos de lodos representan una combinación de craqueo térmico e hidrogenación catalítica para lograr altos rendimientos de productos destilables a partir de alimentaciones de residuos altamente contaminados. En la primera etapa líquida, las reacciones de craqueo térmico e hidrocrqueo ocurren simultáneamente en el lecho fluidizado en condiciones de procedimiento que incluyen una temperatura de 400 a 500 °C y una presión de 15 a 25 MPa de calibre. El residuo, el hidrógeno y el catalizador se introducen en el fondo del reactor y se forma un lecho fluidizado cuya altura depende del caudal y de la conversión deseada. En estos procedimientos, el catalizador se sustituye continuamente para lograr niveles de conversión constantes a lo largo de un ciclo de funcionamiento. El catalizador puede ser un sulfuro metálico sin soporte que se genera *in situ* dentro del reactor. En la práctica, los costes adicionales asociados a los reactores de lecho ebullición y de fase de lodos sólo se justifican cuando se requiere una alta conversión de corrientes pesadas altamente contaminadas, tales como los gasóleos de vacío. En estas circunstancias, la limitada conversión de moléculas muy grandes y las dificultades asociadas a la desactivación del catalizador hacen que los procedimientos de lecho fijo sean relativamente poco atractivos en el procedimiento de la presente invención. En consecuencia, son preferentes los tipos de reactores de lecho ebullición y de lodos debido a su mejor rendimiento de destilado ligero y medio en comparación con el hidrocrqueo de lecho fijo. En el presente documento, el término "efluente líquido de mejora de residuos" se refiere al producto producido por la mejora de residuos, excluyendo los productos gaseosos, tales como el metano y el GLP, y el destilado pesado producido por la mejora de residuos. El destilado pesado producido por el mejoramiento de residuos se recicla preferentemente a la unidad de mejoramiento de residuos hasta su extinción. Sin embargo, puede ser necesario purgar una corriente de paso relativamente pequeña. Desde el punto de vista de la eficiencia del carbono, es preferente un hidrocrqueador de residuos a una unidad de coque, dado que esta última produce cantidades considerables de coque de petróleo que no pueden ser mejoradas para obtener productos petroquímicos de alto valor. Desde el punto de vista del balance de hidrógeno del procedimiento integrado, puede ser preferente seleccionar una unidad de coque en lugar de un hidrocrqueador de residuos, dado que este último consume cantidades considerables de hidrógeno. Además, teniendo en cuenta los gastos de capital y/o los costes de explotación, puede ser ventajoso seleccionar una unidad de coque en lugar de un hidrocrqueador de residuos.

En caso de que el residuo se fraccione aún más mediante el uso de una unidad de destilación al vacío para separar el residuo en una fracción de gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío, es preferente someter el gasóleo al vacío a un hidrocrqueo de gasóleo al vacío y el residuo al vacío a un hidrocrqueo de residuo al vacío, en el que el destilado pesado producido por el hidrocrqueo de residuo al vacío se somete posteriormente a un hidrocrqueo de gasóleo al vacío. En el caso de que la presente invención implique la destilación al vacío, el gasóleo al vacío de este modo obtenido se alimenta preferentemente a la unidad de apertura de anillos aromáticos junto con una o más corrientes de hidrocarburos que son relativamente ricos en hidrocarburos aromáticos y que tienen un punto de ebullición en el intervalo de puntos de ebullición del queroseno y del gasóleo. Dichas corrientes de hidrocarburos que son relativamente ricas en hidrocarburos aromáticos y que tienen un punto de ebullición en la gama de puntos de ebullición del queroseno y el gasóleo se pueden seleccionar del grupo formado por el queroseno, el gasóleo y el destilado medio. El hidrocrqueo de residuos al vacío es preferentemente un hidrocrqueo de residuos de lodos, como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos el 60 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 70 % en peso, particularmente preferentemente al menos el 80 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso y más preferentemente al menos el 95 % en peso de la nafta, el queroseno y el gasóleo combinados producidos por la destilación del petróleo crudo en el procedimiento se somete a hidrocrqueo. En consecuencia, preferentemente menos del 50 % en peso, más preferentemente menos del 40 % en peso, incluso más preferentemente menos del 30 % en peso, particularmente preferentemente menos del 20 % en peso, más particularmente preferentemente menos del 10 % en peso y más preferentemente menos del 5 % en peso del petróleo crudo se convierte en combustibles en el procedimiento de la presente invención.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de síntesis de olefinas" se refiere a una unidad en la que se lleva a cabo un procedimiento de conversión de alcanos en olefinas. Este término incluye cualquier procedimiento para la conversión de hidrocarburos en olefinas, que incluye, pero no se limita a procedimientos no catalíticos tales como la pirólisis o el craqueo al vapor, procedimientos catalíticos tales como la deshidrogenación del propano o la deshidrogenación del butano, y combinaciones de ambos tales como el craqueo al vapor catalítico.

Un procedimiento muy común para la síntesis de olefinas implica el "craqueo al vapor". Como se utiliza en la presente memoria, el término "craqueo al vapor" se refiere a un procedimiento petroquímico en el que los hidrocarburos saturados se descomponen en hidrocarburos más pequeños, a menudo insaturados, tales como el etileno y el propileno. En el craqueo al vapor, los hidrocarburos gaseosos, tales como el etano, el propano y los butanos, o sus mezclas, (craqueo de gases) o los hidrocarburos líquidos, tales como la nafta o el gasóleo (craqueo de líquidos), se diluyen con vapor y se calientan brevemente en un horno sin presencia de oxígeno. Por lo general, la temperatura de reacción es de 750 a 900 °C y la reacción sólo se deja transcurrir muy brevemente, normalmente con tiempos de residencia de 50 a 1000 milisegundos. Preferentemente, se seleccionará una presión de procedimiento relativamente baja, de tipo atmosférico hasta 175 kPa. Preferentemente, los compuestos de

5 hidrocarburos etano, propano y butano se craquean por separado en hornos especializados para garantizar el craqueo en condiciones óptimas. Una vez alcanzada la temperatura de craqueo, el gas se enfría rápidamente para detener la reacción en un intercambiador de calor de la línea de transferencia o en el interior de un cabezal de enfriamiento con aceite de enfriamiento. El craqueo por vapor provoca la lenta deposición de coque, una forma de carbono, en las paredes del reactor. La descoquización requiere aislar el horno del procedimiento y hacer pasar un flujo de vapor o una mezcla de vapor y aire a través de los serpentines del horno. Esto convierte la dura capa de carbono sólido en monóxido de carbono y dióxido de carbono. Una vez completada esta reacción, el horno vuelve a estar en servicio. Los productos producidos por el craqueo al vapor dependen de la composición de la alimentación, de la relación hidrocarburo/vapor y de la temperatura de craqueo y del tiempo de permanencia en el horno. Las alimentaciones de hidrocarburos ligeros, tales como el etano, el propano, el butano o la nafta ligera, dan flujos de productos ricos en olefinas de grado polimérico más ligeras, tales como el etileno, el propileno y el butadieno. Los hidrocarburos más pesados (fracciones de nafta y gasóleo de gama completa y pesada) también dan productos ricos en hidrocarburos aromáticos.

15 A fin de separar los diferentes compuestos de hidrocarburos producidos por el craqueo al vapor, el gas craqueado se somete a una unidad de fraccionamiento. Dichas unidades de fraccionamiento son bien conocidas en la técnica y pueden comprender un llamado fraccionador de gasolina en el que el destilado pesado ("aceite negro de humo") y el destilado medio ("destilado craqueado") se separan del destilado ligero y de los gases. En la posterior torre de enfriamiento opcional, la mayor parte del destilado ligero producido por el craqueo al vapor ("gasolina de pirólisis" o "pygas") se puede separar de los gases por medio de la condensación del destilado ligero. Posteriormente, los gases se pueden someter a múltiples etapas de compresión en las que el resto del destilado ligero se puede separar de los gases entre las etapas de compresión. También se pueden eliminar los gases ácidos (CO_2 y H_2S) entre las etapas de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos por la pirólisis se pueden condensar parcialmente en las etapas de un sistema de refrigeración en cascada hasta aproximadamente donde sólo queda el hidrógeno en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos de hidrocarburos se pueden separar posteriormente por destilación simple, en la que el etileno, el propileno y las olefinas C4 son los productos químicos de alto valor más importantes producidos por el craqueo al vapor. El metano producido por el craqueo al vapor se utiliza generalmente como gas combustible, el hidrógeno puede ser separado y reciclado a procedimientos que consumen hidrógeno, tales como los procedimientos de hidrocraqueo. El acetileno producido por el craqueo al vapor se hidrogenará preferentemente en etileno. Los alcanos contenidos en el gas craqueado se pueden reciclar al procedimiento de síntesis de olefinas. Preferentemente, la síntesis de olefinas empleada en el procedimiento de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en el craqueo de gas (pirólisis de hidrocarburos C2-C4) y la deshidrogenación de hidrocarburos C3-C4. En consecuencia, el procedimiento de la presente invención preferentemente no comprende el craqueo líquido (pirólisis de hidrocarburos C5+). En el contexto de la presente invención, se descubrió que la eficiencia del carbono de un procedimiento integrado para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos se puede mejorar al convertir una o más de las naftas, el queroseno y el gasóleo en GLP y sometiendo posteriormente dicho GLP a la síntesis de olefinas, en comparación con un procedimiento en el que las mismas fracciones de petróleo crudo se someten directamente al craqueo líquido.

40 La síntesis de olefinas comprende la deshidrogenación del propano. Al convertir una o más de las naftas, el queroseno y el gasóleo producidos por la destilación del petróleo crudo en el procedimiento; y el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o el destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento en GLP, el propano comprendido en el GLP se somete a la deshidrogenación del propano para producir propileno e hidrógeno, que es un procedimiento mucho más eficiente en términos de carbono para la producción de olefinas en comparación con la pirólisis, ya que en un procedimiento de deshidrogenación del propano no se produce prácticamente metano.

45 Al seleccionar la síntesis de olefinas que comprende la deshidrogenación de propano, se puede mejorar el balance general de hidrógeno del procedimiento integrado. Otra ventaja de la integración del procedimiento de deshidrogenación en el procedimiento integrado es que se produce una corriente de hidrógeno de alta pureza, que se puede utilizar como alimentación del hidrocraqueador/abridor de anillos aromáticos sin una costosa purificación.

50 El término "unidad de deshidrogenación de propano", como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una unidad de procedimiento petroquímico en la que una corriente de alimentación de propano se convierte en un producto que comprende propileno e hidrógeno. En consecuencia, el término "unidad de deshidrogenación de butano" se refiere a una unidad de procedimiento para convertir una corriente de alimentación de butano en olefinas C4. En conjunto, los procedimientos de deshidrogenación de alcanos inferiores, tales como el propano y los butanos, se describen como procedimiento de deshidrogenación de alcanos inferiores. Los procedimientos para la deshidrogenación de alcanos inferiores son bien conocidos en la técnica e incluyen procedimientos de deshidrogenación oxidativa y procedimientos de deshidrogenación no oxidativa. En un procedimiento de deshidrogenación oxidativa, el calor del procedimiento se proporciona por medio de la oxidación parcial de los alcanos inferiores de la alimentación. En un procedimiento de deshidrogenación no oxidativa, que es el preferente en el contexto de la presente invención, el calor del procedimiento para la reacción endotérmica de deshidrogenación es proporcionado por fuentes de calor externas, tales como los gases de combustión calientes obtenidos por la quema de gas combustible o vapor. En un procedimiento de deshidrogenación no oxidativa, las condiciones del procedimiento comprenden generalmente una temperatura de 540 a 700 °C y una presión absoluta de 25 a 500 kPa. Por ejemplo, el procedimiento UOP Oleflex permite la deshidrogenación de propano para formar propileno y de

(iso)butano para formar (iso)butileno (o mezclas de ellos) en presencia de un catalizador que contiene platino soportado en alúmina en un reactor de lecho móvil; véase, por ejemplo el documento US 4,827,072. El procedimiento Uhde STAR permite la deshidrogenación del propano para formar propileno o del butano para formar butileno en presencia de un catalizador de platino promovido soportado en una espinela de cinc-alúmina; véase, por ejemplo el documento US 4.926.005. El procedimiento STAR se ha mejorado recientemente por medio de la aplicación el principio de la oxidohidrogenación. En una zona adiabática secundaria del reactor, parte del hidrógeno del producto intermedio se convierte selectivamente con oxígeno añadido para formar agua. Esto desplaza el equilibrio termodinámico hacia una mayor conversión y consigue un mayor rendimiento. Además, el calor externo necesario para la reacción endotérmica de deshidrogenación es suministrado en parte por la conversión exotérmica del hidrógeno. El procedimiento Lummus Catofin emplea una serie de reactores de lecho fijo que funcionan de forma cíclica. El catalizador es alúmina activada impregnada con 18 a 20 % en peso de cromo; véase, por ejemplo el documento EP 0 192 059 A1 y el documento GB 2 162 082 A. El procedimiento Catofin tiene la ventaja de que es robusto y capaz de manejar impurezas que envenenarían un catalizador de platino. Los productos producidos por un procedimiento de deshidrogenación de butano dependen de la naturaleza de la alimentación de butano y del procedimiento de deshidrogenación de butano utilizado. También el procedimiento Catofin permite la deshidrogenación del butano para formar butileno; véase por ejemplo el documento US 7.622.623.

La síntesis de olefinas comprende además la deshidrogenación del butano. Una o más de las especies de butano, tal como el isobutano o el butano-1, incluidas en el GLP, se somete a la deshidrogenación del butano para producir butilenos e hidrógeno, que es un procedimiento mucho más eficiente en términos de carbono para producir olefinas en comparación con la pirólisis, dado que en un procedimiento de deshidrogenación del butano no se produce prácticamente metano. El procedimiento de la presente invención comprende tanto la deshidrogenación del propano como la del butano, y una mezcla de propano y butano se utiliza como alimentación para un procedimiento combinado de deshidrogenación de propano/butano.

En consecuencia, la combinación de hidrocrqueo para preparar GLP en combinación con la deshidrogenación de propano y butano se utiliza particularmente en el procedimiento de la presente invención, dado que sólo por medio del hidrocrqueo una parte significativa del petróleo crudo se convierte en propano y butano, que luego pueden ser convertidos muy eficientemente en los petroquímicos de alto valor propileno y butilenos.

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

Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de separación de gases" se refiere a la unidad de refinería que separa los diferentes compuestos comprendidos en los gases producidos por la unidad de destilación de crudo y/o los gases derivados de la unidad de refinería. Los compuestos que se separan para separar corrientes en la unidad de separación de gases comprenden etano, propano y butanos, y pueden ser hidrógeno y gas combustible que comprenda principalmente metano. Cualquier procedimiento convencional adecuado para la separación de dichos gases puede ser empleado en el contexto de la presente invención. En consecuencia, los gases pueden ser sometidos a múltiples etapas de compresión en las que los gases ácidos, como el CO_2 y el H_2S , pueden ser eliminados entre las etapas de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos se pueden condensar parcialmente en las etapas de un sistema de refrigeración en cascada hasta aproximadamente donde sólo queda el hidrógeno en fase gaseosa. Los diferentes compuestos de hidrocarburos se pueden separar posteriormente por destilación.

Preferentemente, el procedimiento de la presente invención comprende además someter la nafta a un primer procedimiento de hidrocrqueo para producir GLP y BTX y someter al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería a un segundo procedimiento de hidrocrqueo diferente para producir GLP y BTX.

La composición de la nafta suele ser muy diferente de la composición del destilado ligero derivado de la unidad de refinería, especialmente en cuanto al contenido de aromáticos. Al alimentar con nafta un primer hidrocrqueador ("hidrocrqueador de alimentación"), y con al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería, preferentemente el destilado ligero derivado de la unidad de refinería rico en aromáticos, un segundo hidrocrqueador ("hidrocrqueador de gasolina"), las condiciones del procedimiento y el catalizador se pueden adaptar específicamente a la alimentación, lo que permite mejorar el rendimiento y la pureza del GLP y/o el BTX producidos por dichos hidrocrqueadores. Además, el procedimiento se puede adaptar más fácilmente, por ejemplo, al ajustar la temperatura del procedimiento utilizada en uno o ambos hidrocrqueadores, para producir más GLP que se convierta en olefinas o para producir más BTX, para de este modo permitir un ajuste fino del equilibrio global de hidrógeno del procedimiento integrado de la invención. Al equilibrar la proporción de olefinas producidas y de aromáticos producidos, se puede obtener un equilibrio de hidrógeno neutro en el procedimiento integrado de la presente invención, lo que depende del equilibrio de hidrógeno de la alimentación. Con alimentaciones ricas en hidrógeno, tales como el petróleo de esquisto, no hay que producir (casi) ningún aromático para obtener un procedimiento global equilibrado en hidrógeno.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de hidrocrqueo de gasolina" o "GHC" se refiere a una unidad de refinería para llevar a cabo un procedimiento de hidrocrqueo adecuado para convertir una alimentación

de hidrocarburos complejos que es relativamente rica en compuestos de hidrocarburos aromáticos -tales como el destilado ligero derivado de la unidad de refinería, que incluye, pero no se limita a la gasolina de reformador, la gasolina de FCC y la gasolina de pirólisis (pygas)- en GLP y BTX, en el que dicho procedimiento está optimizado para mantener intacto un anillo aromático de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación de GHC, pero para eliminar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. En consecuencia, el principal producto producido por el hidro craqueo de la gasolina es el BTX y el procedimiento se puede optimizar para proporcionar BTX de grado químico. Preferentemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete al hidro craqueo de la gasolina comprende el destilado ligero derivado de la unidad de refinería. Más preferentemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete al hidro craqueo de la gasolina preferentemente no comprende más de 1% en peso de hidrocarburos que tienen más de un anillo aromático. Preferentemente, las condiciones de hidro craqueo de la gasolina incluyen una temperatura de 300 a 580 °C, más preferentemente de 450 a 580 °C y aún más preferentemente de 470 a 550 °C. Se deben evitar las temperaturas inferiores, dado que la hidrogenación del anillo aromático se vuelve favorable. Sin embargo, en caso de que el catalizador comprenda otro elemento que reduzca la actividad de hidrogenación del catalizador, tal como el estaño, el plomo o el bismuto, se pueden seleccionar temperaturas más bajas para el hidro craqueo de la gasolina; véase, por ejemplo el documento WO 02/44306 A1 y el documento WO 2007/055488. Si la temperatura de reacción es demasiado alta, el rendimiento de los GLP (especialmente el propano y los butanos) disminuye y el rendimiento del metano aumenta. Como la actividad del catalizador puede disminuir a lo largo de su vida útil, es ventajoso aumentar la temperatura del reactor gradualmente a lo largo de la vida útil del catalizador para mantener el índice de conversión de hidro craqueo. Esto significa que la temperatura óptima al inicio de un ciclo de funcionamiento se sitúa preferentemente en el extremo inferior del intervalo de temperatura de hidro craqueo. La temperatura óptima del reactor aumentará a medida que el catalizador se desactive, de forma que al final de un ciclo (poco antes de que se sustituya o regenere el catalizador) la temperatura se selecciona preferentemente en el extremo superior del intervalo de temperatura de hidro craqueo.

Preferentemente, el hidro craqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se realiza a una presión de 0,3 a 5 MPa, más preferentemente a una presión de 0,6 a 3 MPa, particularmente preferente a una presión de 1 a 2 MPa y más preferentemente a una presión de 1,2 a 1,6 MPa. Al aumentar la presión del reactor, se puede aumentar la conversión de los no aromáticos C5+, pero esto también aumenta el rendimiento de metano y la hidrogenación de los anillos aromáticos a especies de ciclohexano que se pueden craquear a especies de GLP. Esto da lugar a una reducción del rendimiento aromático a medida que se aumenta la presión y, como parte del ciclohexano y su isómero el metilciclohexano, no se hidro craquean completamente, hay un óptimo en la pureza del benceno resultante a una presión de 1,2 a 1,6 MPa.

Preferentemente, el hidro craqueo de gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se lleva a cabo a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1 a 10 h⁻¹, más preferentemente a una velocidad espacial horaria en peso de 0,2 a 6 h⁻¹ y más preferentemente a una velocidad espacial horaria en peso de 0,4 a 2 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial es demasiado alta, no se hidro craquean todos los componentes de la parafina de coebullición del BTX, por lo que no será posible alcanzar la especificación del BTX por simple destilación del producto del reactor. Con una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento del metano aumenta a expensas del propano y el butano. Al seleccionar la Velocidad Espacial Horaria de Peso óptima, se encontró sorprendentemente que se logra una reacción suficientemente completa de los co-calentadores de benceno para producir BTX en las especificaciones sin necesidad de un reciclaje de líquido.

Por consiguiente, las condiciones preferentes de hidro craqueo de la gasolina incluyen una temperatura de 450 a 580 °C, una presión de 0,3 a 5 MPa de calibre y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1 a 10 h⁻¹. Las condiciones de hidro craqueo de la gasolina más preferentes incluyen una temperatura de 470 a 550 °C, una presión de 0,6 a 3 MPa de calibre y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2 a 6 h⁻¹. Las condiciones de hidro craqueo de la gasolina particularmente preferidas incluyen una temperatura de 470 a 550 °C, una presión de 1 a 2 MPa y una velocidad espacial horaria en peso de 0,4 a 2 h⁻¹.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "unidad de hidro craqueo de alimentación" o "FHC" se refiere a una unidad de refinería para llevar a cabo un procedimiento de hidro craqueo adecuado para convertir una alimentación de hidrocarburos complejos que es relativamente rica en compuestos de hidrocarburos nafténicos y parafínicos -tales como cortes rectos que incluyen, pero no se limitan a la nafta- en GLP y alcanos. Preferentemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete al hidro craqueo de alimentación comprende nafta y/o el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático. En consecuencia, el principal producto producido por el hidro craqueo de alimentación es el GLP que se va a convertir en olefinas (es decir, que se va a utilizar como alimentación para la conversión de alcanos en olefinas). El procedimiento FHC se puede optimizar para mantener intacto un anillo aromático de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación FHC, pero para eliminar la mayoría de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. En tal caso, las condiciones del procedimiento que se empleará para la FHC son comparables a las condiciones del procedimiento que se utilizará en el procedimiento GHC como se describe anteriormente. Preferentemente, las condiciones del procedimiento FHC comprenden una temperatura de procedimiento más baja que la del procedimiento GHC para reducir la producción de metano. En consecuencia, las condiciones del procedimiento FHC comprenden una temperatura de 300 a 450 °C, una presión de 300 a 5000 kPa de calibre y una velocidad espacial horaria de peso de 0,1 a 10 h⁻¹. Las condiciones de FHC aún más preferidas y optimizadas para la apertura en anillo de los hidrocarburos aromáticos incluyen una temperatura de 300 a 400 °C, una presión de 600 a 3000 kPa manométrica y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2 a 2 h⁻¹.

Alternativamente, el procedimiento FHC puede ser optimizado para abrir el anillo aromático de los hidrocarburos aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación FHC. Esto se puede lograr por medio de la modificación del procedimiento GHC como se describe en la presente memoria, al aumentar la actividad de hidrogenación del catalizador, opcionalmente en combinación con la selección de una temperatura de procedimiento más baja, opcionalmente en combinación con una velocidad espacial reducida. En tal caso, las condiciones preferentes de hidrocrqueo de la alimentación incluyen, de este modo, una temperatura de 300 a 550 °C, una presión de 300 a 5000 kPa manométrica y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1 a 10 h⁻¹. Unas condiciones de hidrocrqueo de alimentación más preferentes incluyen una temperatura de 300 a 450 °C, una presión de 300 a 5000 kPa manométrica y una velocidad espacial horaria en peso de 0,1 a 10 h⁻¹. Las condiciones de FHC aún más preferentes y optimizadas para la apertura en anillo de los hidrocarburos aromáticos incluyen una temperatura de 300 a 400 °C, una presión de 600 a 3000 kPa manométrica y una velocidad espacial horaria en peso de 0,2 a 2 h⁻¹. Preferentemente, el destilado ligero producido por la FHC, que es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos, se somete posteriormente a la GHC para asegurar que todos los co-boilers de BTX se conviertan, de forma que se pueda producir benceno de acuerdo con las especificaciones por medio de una simple destilación sin necesidad de extracción.

El procedimiento de la presente invención puede requerir la eliminación del azufre de ciertas fracciones de petróleo crudo para evitar la desactivación del catalizador en los procedimientos de refinería posteriores, tales como el reformado catalítico o el craqueo catalítico fluido. Este procedimiento de hidrodesulfuración se lleva a cabo en una "unidad HDS" o "hidrotratador"; véase Alfke (2007) loc. cit. Generalmente, la reacción de hidrodesulfuración tiene lugar en un reactor de lecho fijo a temperaturas elevadas de 200 a 425 °C, preferentemente de 300 a 400 °C y presiones elevadas de 1 a 20 MPa de calibre, preferentemente de 1-13 MPa de calibre en presencia de un catalizador que comprende elementos seleccionados del grupo que consiste en Ni, Mo, Co, W y Pt, con o sin promotores, soportado sobre alúmina, en el que el catalizador está en forma de sulfuro.

El procedimiento de la presente invención puede comprender además la hidrodesalquilación de BTX para producir benceno. En dicho procedimiento de hidrodesalquilación, el BTX (o sólo la fracción de tolueno y xilenos de dicho BTX producido) se pone en contacto con hidrógeno en condiciones adecuadas para producir una corriente de producto de hidrodesalquilación que comprende benceno y gas combustible compuesto principalmente por metano.

La etapa del procedimiento para producir benceno a partir de BTX puede incluir una etapa en la que el benceno comprendido en la corriente del producto del hidrocrqueo se separa del tolueno y los xilenos antes de la hidrodesalquilación. La ventaja de esta etapa de separación es que se aumenta la capacidad del reactor de hidrodesalquilación. El benceno se puede separar de la corriente de BTX por medio de destilación convencional.

Los procedimientos para la hidrodesalquilación de mezclas de hidrocarburos que comprenden hidrocarburos aromáticos C6-C9 son bien conocidos en la técnica e incluyen la hidrodesalquilación térmica y la hidrodesalquilación catalítica; véase, por ejemplo el documento WO 2010/102712 A2. En el contexto de la presente invención se prefiere la hidrodesalquilación catalítica, dado que este procedimiento de hidrodesalquilación tiene generalmente una mayor selectividad hacia el benceno que la hidrodesalquilación térmica. Se emplea preferentemente la hidrodesalquilación catalítica, en la que el catalizador de hidrodesalquilación se selecciona del grupo que consiste en un catalizador de óxido de cromo soportado, un catalizador de óxido de molibdeno soportado, platino sobre sílice o alúmina y óxido de platino sobre sílice o alúmina.

Las condiciones del procedimiento útiles para la hidrodesalquilación, también descritas en la presente memoria como "condiciones de hidrodesalquilación", pueden ser fácilmente determinadas por el experto en la técnica. Las condiciones de procedimiento utilizadas para la hidrodesalquilación térmica se describen, por ejemplo, en el documento DE 1668719 A1 e incluyen una temperatura de 600 a 800 °C, una presión de 3 a 10 MPa y un tiempo de reacción de 15 a 45 segundos. Las condiciones de procedimiento utilizadas para la hidrodesalquilación catalítica preferente se describen en el documento WO 2010/102712 A2 y, preferentemente, incluyen una temperatura de 500 a 650 °C, una presión de 3,5-8 MPa manométrica, preferentemente de 3,5 a 7 MPa manométrica y una velocidad espacial horaria en peso de 0,5 a 2 h⁻¹. La corriente del producto de hidrodesalquilación se suele separar en una corriente líquida (que contiene benceno y otras especies aromáticas) y una corriente gaseosa (que contiene hidrógeno, H₂S, metano y otros hidrocarburos de bajo punto de ebullición) por medio de una combinación de refrigeración y destilación. La corriente líquida se puede separar además, por destilación, en una corriente de benceno, una corriente de aromáticos de C7 a C9 y, opcionalmente, una corriente de destilado medio relativamente rica en aromáticos. La corriente aromática de C7 a C9 se puede devolver a la sección del reactor como reciclaje para aumentar la conversión global y el rendimiento de benceno. La corriente aromática, que contiene especies poliaromáticas tales como el bifenilo, no se recicla preferentemente al reactor, sino que se puede exportar como una corriente de producto separada y reciclar al procedimiento integrado como destilado medio ("destilado medio producido por hidrodesalquilación"). La corriente de gas que contiene cantidades significativas de hidrógeno se puede reciclar de vuelta a la unidad de hidrodesalquilación a través de un compresor de gas de reciclaje o a cualquier otra unidad de refinería comprendida en el procedimiento de la presente invención que utilice hidrógeno como alimentación. Se puede utilizar una purga de gas de reciclaje para controlar las concentraciones de metano y H₂S en la alimentación del reactor.

Los siguientes aspectos relativos a la instalación de un procedimiento no están de acuerdo con la invención y se

presentan únicamente a título ilustrativo. En otro aspecto, la presente memoria descriptiva incluye una instalación de procedimiento adecuada para llevar a cabo el procedimiento de la invención. Esta instalación de procedimiento y el procedimiento como se realiza en dicha instalación de procedimiento se presenta en las figuras 1 a 4 (Fig. 1 a 4).

5 En consecuencia, la presente memoria descriptiva incluye una instalación de procedimiento para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende

una unidad de destilación de crudo (10) que comprende una entrada para el petróleo crudo (100) y al menos una salida para una o varias de las naftas, el queroseno y el gasóleo (310);

un hidrocraqueador (20) que comprende una entrada para la alimentación del hidrocraqueador (301), una salida para el GLP (210) y una salida para el BTX (600); y

10 una unidad de síntesis de olefinas (30) que comprende una entrada de GLP producido por la instalación de procedimiento petroquímico integrado (200) y una salida de olefinas (500), en la que dicha alimentación del hidrocraqueador comprende:

una o varias de las naftas, querosenos y gasóleos producidos por la unidad de destilación de petróleo crudo (10); y

15 el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o el destilado medio derivado de la unidad de refinería produjeron la instalación del procedimiento petroquímico integrado.

Esto se presenta en la figura 1 (Fig. 1).

20 Como se utiliza en la presente memoria, el término "una entrada para X" o "una salida de X", en el que "X" es una fracción de hidrocarburo dada o similar, se refiere a una entrada o salida para una corriente que comprende dicha fracción de hidrocarburo o similar. En el caso de que una salida para X esté directamente conectada a una unidad de refinería posterior que comprenda una entrada para X, dicha conexión directa puede comprender otras unidades tales como intercambiadores de calor, unidades de separación y/o purificación para eliminar los compuestos no deseados comprendidos en dichas corrientes y similares.

25 Si una unidad de refinería se alimenta con más de una corriente de alimentación, dichas corrientes de alimentación se pueden combinar para formar una sola entrada en la unidad de refinería o pueden formar entradas separadas a la unidad de refinería.

30 La unidad de destilación de crudo (10) comprende además una salida para la fracción de gases (230). El GLP producido por el hidrocraqueo (210) y el GLP comprendido en la fracción de gases obtenida por la destilación del petróleo crudo y el GLP derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento integrado (220) se pueden combinar para formar la entrada del GLP producido por la instalación del procedimiento petroquímico integrado (200). Además, una o más de las naftas, el queroseno y el gasóleo producidos por la unidad de destilación de petróleo crudo (310) se pueden combinar con el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o el destilado medio derivado de la unidad de refinería producido en la instalación de procedimiento petroquímico integrado (320) para formar la entrada de una alimentación del hidrocraqueador (301).

35 La instalación de procedimiento comprende: una unidad de apertura de anillos aromáticos (22) que comprende una entrada para uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo (330) y destilado medio derivado de la unidad de refinería (331) y una salida para el GLP producido por la apertura de anillos aromáticos (222) y una salida para el destilado ligero producido por la apertura de anillos aromáticos (322). Este aspecto se presenta en la figura 2 (Fig. 2).

40 El hidrocraqueador (20) comprende preferentemente una entrada para una alimentación del hidrocraqueador que comprende nafta producida por la unidad de destilación de petróleo crudo (311), que preferentemente se combina con destilado ligero derivado de la unidad de refinería producido la instalación de procedimiento petroquímico integrado (321).

45 Además, la unidad de destilación de crudo (10) comprende una o más salidas para la fracción de gases (230), la nafta (311), uno o más de los querosenos y gasóleos (330), y el residuo (400); véase la Fig. 4.

50 La instalación de procedimiento comprende además una unidad de mejora de residuos (40) que incluye una entrada para residuos (400) y destilado pesado derivado de la unidad de refinería (401) y una salida para GLP producido por la mejora de residuos (223), una salida para destilado ligero producido por la mejora de residuos (323) y una salida para destilado medio producido por la mejora de residuos (333). La unidad de mejora de residuos (40) puede comprender además una salida para el destilado pesado producido por la mejora de residuos (420), que se puede reciclar a la unidad de mejora de residuos (40) para seguir con la mejora de dicho destilado pesado.

55 Preferentemente, la instalación de procedimiento comprende al menos dos hidrocraqueadores distintos, en los que el primer hidrocraqueador (23) ("hidrocraqueador de alimentación") comprende una entrada para nafta (311) y una salida para GLP producido por hidrocraqueo de alimentación (212) y una salida para BTX (600); y el segundo hidrocraqueador (24) ("hidrocraqueador de gasolina") con una entrada para al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería (325) y una salida para el GLP producido por el hidrocraqueo de gasolina (213)

y una salida para el BTX (600). Esto se presenta en la figura 3 (Fig. 3).

5 El hidrocraqueador de alimentación (23) comprende preferentemente una entrada para una alimentación del hidrocraqueador que comprende nafta producida por la unidad de destilación de petróleo crudo (311), que se puede combinar con destilado ligero derivado de la unidad de refinería producido la instalación de procedimiento petroquímico integrado (321), preferentemente destilado ligero derivado de la unidad de refinería que tiene un contenido relativamente bajo de aromáticos.

La instalación del procedimiento comprende además:

10 una unidad de separación de gases (50) que comprende una entrada de gases producidos en el procedimiento integrado (200), una salida de etano (240) y una salida de propano (250);
 un craqueador de etano (31) que comprende una entrada de etano (240) y una salida de etileno (510); y
 una unidad de deshidrogenación de propano (32) que comprende una entrada de propano (250) y una salida de propileno (520). Esto se presenta en la figura 4 (Fig. 4).

15 La unidad de separación de gases (50) comprende además una salida para el metano (701). El craqueador de etano (31) puede comprender además una salida para el hidrógeno producido por el craqueo de etano (810) y una salida para el metano producido por el craqueo de etano (710). La unidad de deshidrogenación de propano (32) puede comprender además una salida para el hidrógeno producido por la deshidrogenación de propano (820).

20 La unidad de separación de gases (50) comprende además una salida para el butano (260), en la que dicha instalación de procedimiento comprende además una unidad de deshidrogenación de butano (33) que comprende una entrada para el butano (260) y una salida para los butilenos (530). La unidad de deshidrogenación de butano (33) puede comprender además una salida para el hidrógeno producido por la deshidrogenación de butano (830).

25 Todos los productos no deseados, tales como los productos petroquímicos que no son de alto valor, se pueden reciclar a la unidad apropiada para convertir dicho producto no deseado en un producto deseado (por ejemplo, un producto petroquímico de alto valor) o en un producto que sea adecuado como alimentación para una unidad diferente. Esto se presenta en la figura 4 (Fig. 4). En consecuencia, el destilado ligero producido por el mejoramiento de residuos (323), que tiene un contenido relativamente bajo de aromáticos, se puede reciclar para el hidrocraqueo, preferentemente para el hidrocraqueo de alimentación. Además, el destilado medio producido por el mejoramiento de residuos (333) se puede reciclar para el hidrocraqueo, preferentemente para la apertura de anillos aromáticos.

30 En el procedimiento de la presente invención, todo el metano producido se recoge y se somete preferentemente a un procedimiento de separación para proporcionar gas combustible. Dicho gas combustible se utiliza preferentemente para proporcionar el calor de procedimiento en forma de gases de combustión calientes producidos por la combustión del gas combustible o por la formación de vapor. Alternativamente, el metano puede ser sometido a un reformado con vapor para producir hidrógeno. También se pueden reciclar los productos secundarios no deseados producidos, por ejemplo, por el craqueo al vapor. Por ejemplo, el aceite de humo negro y el destilado craqueado producidos por el craqueo al vapor se pueden reciclar para la apertura del anillo aromático.

35 Las diferentes unidades operadas en el procedimiento o la instalación de procedimiento se integran además alimentando el hidrógeno producido en ciertos procedimientos, tales como en la síntesis de olefinas, como corriente de alimentación a procedimientos que necesitan hidrógeno como alimentación, tal como en el hidrocraqueo. En caso de que el procedimiento y la instalación de procedimiento sean consumidores netos de hidrógeno (es decir, durante la puesta en marcha del procedimiento o de la instalación de procedimiento o porque todos los procedimientos consumidores de hidrógeno consumen más hidrógeno que el producido por todos los procedimientos productores de hidrógeno), puede ser necesario reformar más metano o gas combustible que el producido por el procedimiento o la instalación de procedimiento.

En las Figuras 1 a 4 se utilizan las siguientes referencias numéricas:

- 10 unidad de destilación de crudo
- 45 20 unidad de hidrocraqueo
- 22 unidad de apertura del anillo aromático
- 23 hidrocraqueador de alimentación
- 24 hidrocraqueador de gasolina
- 30 unidad de síntesis de olefinas
- 50 31 craqueador de etano
- 32 unidad de deshidrogenación de propano

ES 2 922 104 T3

- 33 unidad de deshidrogenación de butano
- 40 unidad de mejora de residuos, preferentemente un hidrocraqueador de residuos
- 50 unidad de separación de gases
- 100 petróleo crudo
- 5 200 GLP producido en el procedimiento integrado
- 210 GLP del hidrocraqueador
- 212 GLP del hidrocraqueador de alimentación
- 213 GLP del hidrocraqueador de gasolina
- 10 220 fracción de gases obtenida por la destilación del petróleo crudo y GLP derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento integrado
- 222 GLP producido por apertura de anillos aromáticos
- 223 GLP producido por la mejora de los residuos
- 230 fracción de gases por destilación de petróleo crudo
- 240 etano
- 15 250 propano
- 260 butanos
- 301 alimentación del hidrocraqueador
- 310 una o varias de las naftas, querosenos y gasóleos producidos por destilación de petróleo crudo
- 311 nafta producida por destilación de petróleo crudo
- 20 320 destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento integrado
- 321 destilado ligero derivado de la unidad de refinería producido en el procedimiento integrado
- 322 destilado ligero producido por apertura de anillos aromáticos
- 323 destilado ligero producido por la mejora de los residuos
- 25 325 al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería
- 330 uno o varios seleccionados del grupo formado por el queroseno y el gasóleo producidos por destilación de petróleo crudo
- 331 destilado medio derivado de la unidad de refinería
- 333 destilado medio producido por la mejora de los residuos
- 30 400 resid
- 401 destilado pesado derivado de la unidad de refinería
- 420 destilado pesado producido por la mejora de los residuos
- 500 olefinas
- 510 etileno producido por craqueo de etano
- 35 520 propileno producido por deshidrogenación de propano
- 530 Olefinas C4 producidas por deshidrogenación de butano
- 600 BTX
- 610 BTX producido por aromatización

- 701 metano producido por separación de gases
 710 metano producido por el craqueo de etano
 810 hidrógeno producido por el craqueo de etano
 820 hidrógeno producido por la deshidrogenación del propano
 5 830 hidrógeno producido por la deshidrogenación del butano

Aunque la invención se ha descrito en detalle con fines ilustrativos, se entiende que dicho detalle es únicamente para ese propósito.

Se señala además que la invención se refiere a todas las posibles combinaciones de características que están presentes en las reivindicaciones.

- 10 Se observa que el término "que comprende" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se debe entender que una descripción sobre un producto que comprende ciertos componentes también desvela un producto que consta de estos componentes. Del mismo modo, también se debe entender que una descripción de un procedimiento que comprende ciertas etapas también desvela un procedimiento que consiste en estas etapas.

La presente invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes Ejemplos no limitantes.

15 **Ejemplo comparativo 1**

Los datos experimentales proporcionados en este documento se obtuvieron por medio de la modelización del diagrama de flujo en Aspen Plus. La cinética del craqueo al vapor se ha tenido en cuenta de forma rigurosa (software para el cálculo de la pizarra de productos del craqueo al vapor). Se aplicaron las siguientes condiciones de los hornos de craqueo al vapor: hornos de etano y propano: temperatura de salida del serpentín (COT) = 845 °C y relación vapor-petróleo = 0,37, hornos C4 y hornos de líquido: COT = 820 °C y relación vapor-petróleo = 0,37. Con el fin del hidrocrqueo de la alimentación, se ha utilizado un esquema de reacción basado en datos experimentales. A fin de la apertura de anillos aromáticos seguida del hidrocrqueo de la gasolina se ha utilizado un esquema de reacción en el que todos los compuestos multiaromáticos se convirtieron en BTX y GLP y todos los compuestos nafténicos y parafínicos se convirtieron en GLP. Las pizarras de productos de la deshidrogenación del propano y la deshidrogenación del butano se basaron en los datos de la literatura. El hidrocrqueador de residuos se modeló en base a los datos de la bibliografía.

En el ejemplo comparativo 1, el petróleo ligero árabe se destila en una unidad de destilación atmosférica. Todas las fracciones, excepto el residuo, se craquean con vapor. Las fracciones enviadas al craqueador de vapor comprenden las fracciones de GLP, nafta, queroseno y gasóleo. El punto de corte del residuo es de 350 °C. La fracción total del crudo que se envía al craqueador de vapor asciende al 50 % en peso del crudo. En el craqueador de vapor se craquean las fracciones de crudo mencionadas en los hornos. Los resultados se recogen en la tabla 1, como se indica a continuación.

Los productos que se derivan del petróleo crudo se dividen en petroquímicos (olefinas y BTXE, que es un acrónimo de BTX + etilbenceno) y otros productos (hidrógeno, metano y fracciones pesadas que comprenden la alimentación de resina C9, el destilado craqueado, el petróleo de negro de humo y el residuo). El importe total asciende al 100% del total del crudo, dado que también se tiene en cuenta el residuo. A partir de la pizarra de productos del petróleo crudo, la eficiencia del carbono se determina como

$$\text{(Peso Total del Carbono en Petroquímicos) / (Peso Total del Carbono en Petróleo Crudo)}.$$

Para el ejemplo comparativo, la eficiencia del carbono es de 38,0% en peso.

40 **Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)**

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

En primer lugar, la fracción de nafta de la destilación se convierte en una unidad FHC para obtener BTX (producto) y GLP (intermedio). Este GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean con vapor.

Además, las fracciones de queroseno y gasóleo (punto de corte 350 °C) se someten a la apertura del anillo aromático que se opera en condiciones de procedimiento para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la unidad de apertura de anillos aromáticos se trata posteriormente en una unidad GHC para obtener BTX (producto) y GLP (intermedio). Este GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean con vapor.

La tabla 1, como se proporciona a continuación, muestra la pizarra total de productos del craqueador de vapor (luces craqueadas, nafta y GLP) y de la unidad FHC y GHC (producto BTX) en peso del crudo total. La tabla también contiene la fracción restante de residuos atmosféricos.

Para el ejemplo 1, la eficiencia del carbono es de 42,3% en peso.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

El Ejemplo 2 es idéntico al Ejemplo 1, excepto por lo siguiente:
 5 En primer lugar, el residuo se mejora en un hidrocraqueador de residuos para producir gases, destilado ligero y destilado medio. Los gases producidos por el hidrocraqueo de residuos se craquean con vapor. El destilado ligero producido por el hidrocraqueo de los residuos se introduce en la unidad FHC para obtener BTX (producto) y GLP (intermedio). Este GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean con vapor. El destilado medio producido por el hidrocraqueo de residuos se somete a la apertura del anillo aromático que se opera en condiciones de procedimiento para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la apertura del anillo aromático se trata posteriormente en una unidad GHC para obtener BTX y GLP. Este GLP se separa en fracciones de etano, 10 propano y butano que se craquean con vapor.

Además, la parte pesada del efluente del craqueador (alimentación de resina C9, destilado craqueado y petróleo de negro de humo) se recicla al hidrocraqueador de residuos. La conversión final en el hidrocraqueador de residuos está cerca de completarse (el paso del hidrocraqueador de residuos es del 2% en peso del crudo).

15 La tabla 1, como se indica a continuación, muestra la pizarra total de productos del crudo procedente del craqueador de vapor (productos craqueados de las luces, la nafta y el GLP) y de las unidades FHC y GHC (producto BTX) en peso del crudo total.

La pizarra del producto también contiene la brea del hidrocraqueador (2 % en peso del crudo).

Para el ejemplo 2, la eficiencia del carbono es de 80,9% en peso.

20 **Ejemplo 3**

El Ejemplo 3 es idéntico al Ejemplo 2, excepto por lo siguiente:

El propano y el butano de las unidades ARO - GHC no se craquean con vapor, sino que se deshidrogenan en propileno y buteno (con selectividades finales de propano a propileno del 90%, y de n-butano a n-buteno del 90% y de i-butano a i-buteno del 90%).

25 La tabla 1, como se presenta a continuación, muestra la pizarra total de productos del craqueador de vapor (productos craqueados de luces, nafta y GLP) y de la unidad FHC y GHC (producto BTX) en peso del crudo total. La pizarra de productos también contiene la brea del hidrocraqueador (2 % en peso del crudo).

Para el ejemplo 3, la eficiencia del carbono es de 93,5% en peso.

Tabla 1

	Ejemplo comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Productos petroquímicos (% en peso del crudo)				
Etileno	15%	22%	43%	21%
Propileno	8%	6%	11%	41%
Butadieno	2%	1%	2%	0%
1-buteno	1%	0%	1%	8%
Isobuteno	1%	0%	1%	2%
Isopreno	0%	0%	0%	0%
CPTD	1%	0%	0%	0%
Benceno	4%	3%	5%	4%
Tolueno	2%	5%	9%	8%
Xileno	1%	3%	5%	5%
Etilbenceno	1%	0%	0%	0%

ES 2 922 104 T3

Otros componentes (% en peso de crudo)				
hidrógeno	1%	1%	2%	4%
metano	7%	10%	19%	5%
Componentes pesados	56%	48%	0%	0%
Brea de hidrocrqueo de residuos	0%	0%	2%	2%
Eficiencia del carbono	38,0%	42,3%	80,9%	93,5%

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento integrado para convertir el petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende la destilación del petróleo crudo, el hidrocraqueo y la síntesis de olefinas, cuyo procedimiento comprende someter una alimentación de hidrocraqueo a hidrocraqueo para producir GLP y BTX y someter el GLP producido en el procedimiento a la síntesis de olefinas, en el que dicha alimentación de hidrocraqueo comprende:
- una o más de las naftas, querosenos y gasóleos producidos por la destilación de petróleo crudo en el procedimiento; y
 el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o el destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el procedimiento, cuyo procedimiento comprende:
- 10 (a) someter el petróleo crudo a la destilación para producir fracción de gases, nafta, queroseno, gasóleo y residuo;
 (b) someter al residuo a un procedimiento de mejora para producir GLP, destilado ligero y destilado medio;
 15 (c) someter el destilado intermedio producido por el mejoramiento de los residuos y uno o varios seleccionados del grupo formado por el queroseno y el gasóleo a la apertura del anillo aromático para producir GLP y destilado ligero;
 (d) someter el destilado ligero producido por la mejora de los residuos, el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático y la nafta a un procedimiento de hidrocraqueo para producir GLP y BTX; y
 20 (e) someter el GLP producido en el procedimiento integrado a una separación de gases para separar los distintos compuestos en flujos separados, en los que dichos flujos comprenden etano, propano y butanos;
 y
 (f) someter dichas corrientes a la síntesis de olefinas, en la que dicha síntesis de olefinas comprende la deshidrogenación del propano y la deshidrogenación del butano y un procedimiento combinado de deshidrogenación de propano/butano.
- 25 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el mejoramiento de residuos es el hidrocraqueo de residuos.
3. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que al menos el 50 % en peso de la nafta, el queroseno y el gasóleo combinados producidos por la destilación del crudo en el procedimiento se somete a hidrocraqueo.
- 30 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 comprende además someter la nafta a un primer procedimiento de hidrocraqueo para producir GLP y BTX y someter al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería a un segundo procedimiento de hidrocraqueo para producir GLP y BTX.

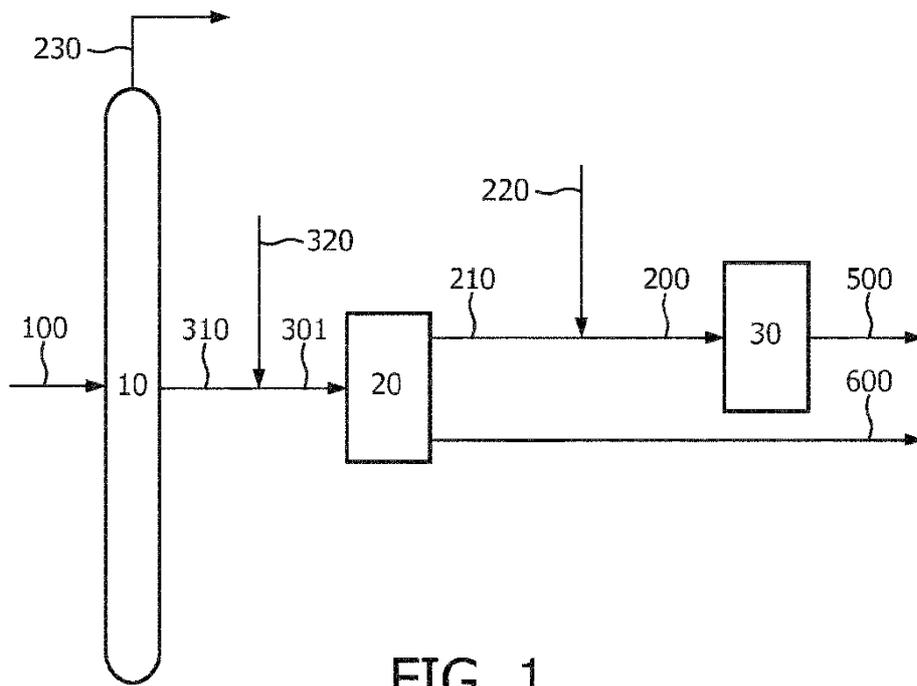


FIG. 1

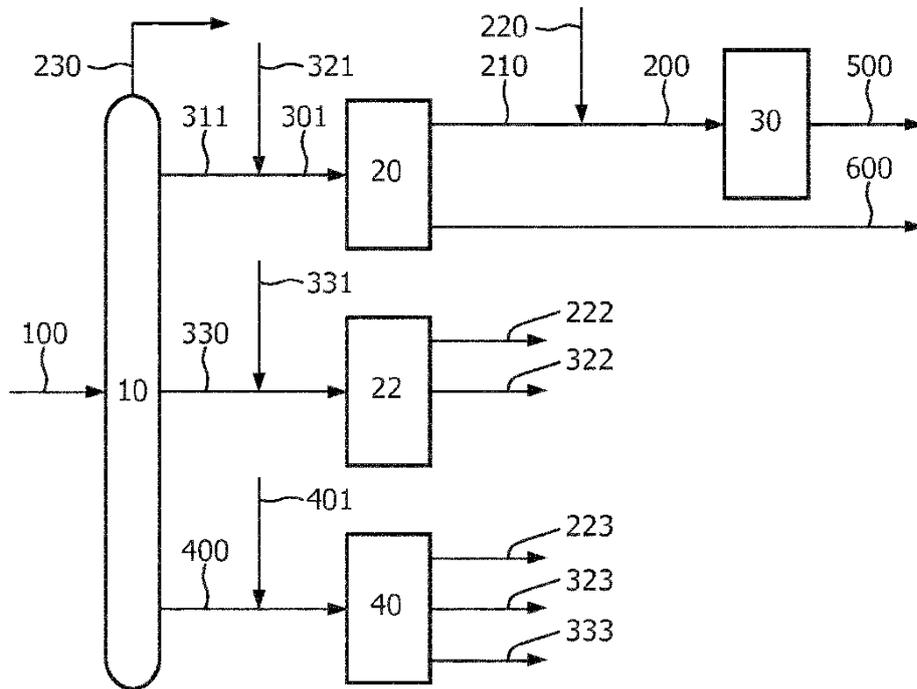


FIG. 2

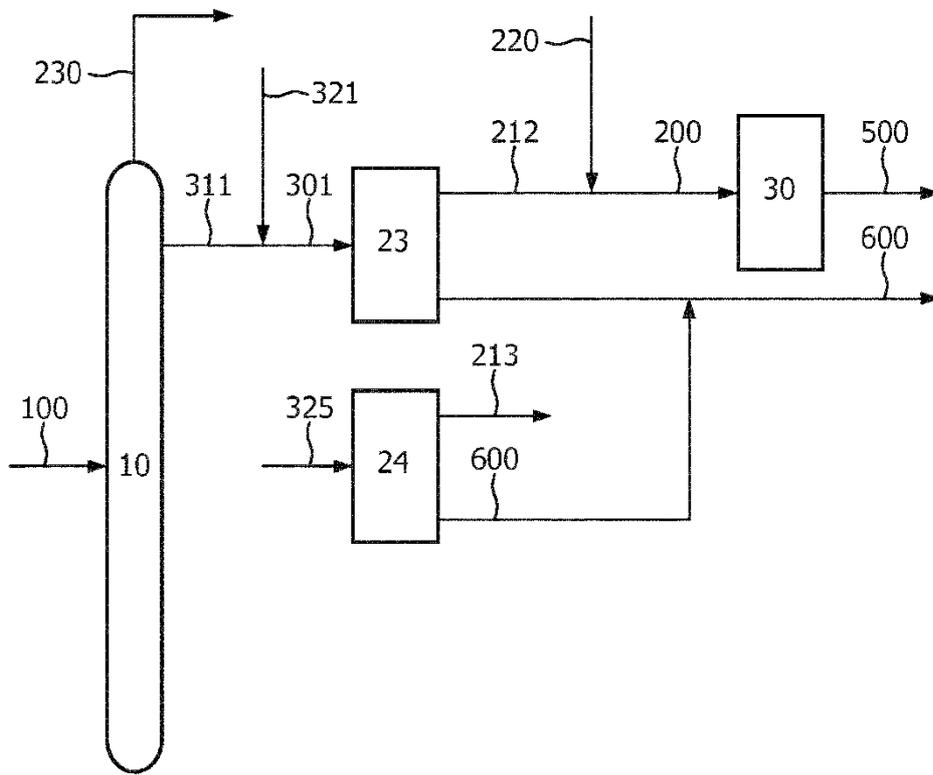


FIG. 3

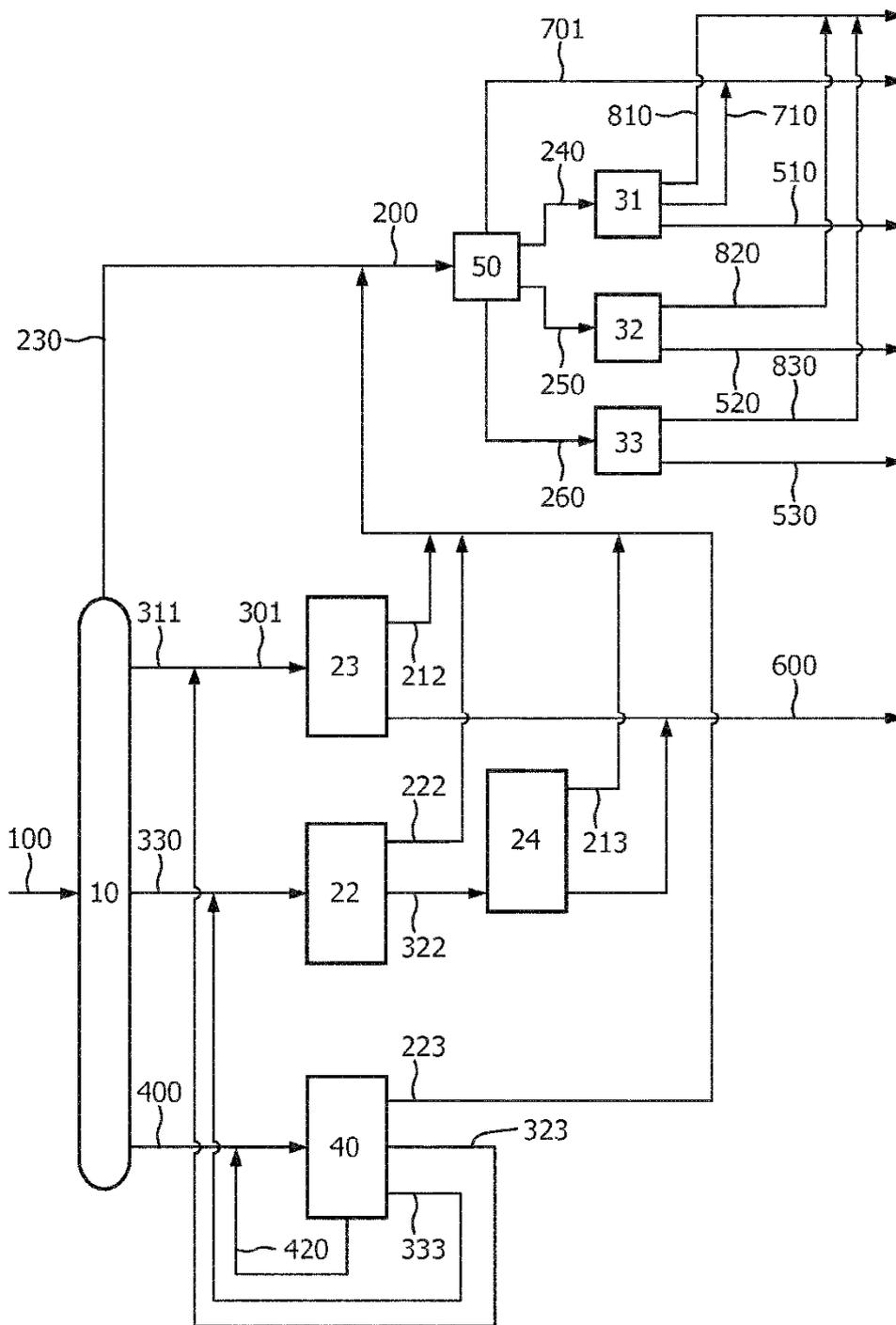


FIG. 4