

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 382**

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

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2014 PCT/EP2014/063856**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000848**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2014 E 14735552 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 3017019**

54 Título: **Proceso e instalación para la conversión de petróleo crudo en petroquímicos que tiene una eficacia mejorada del carbono**

30 Prioridad:

02.07.2013 EP 13174759

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2019

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (50.0%)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA y
SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WARD, ANDREW MARK;
NARAYANASWAMY, RAVICHANDER;
OPRINS, ARNO JOHANNES MARIA;
RAJAGOPALAN, VIJAYANAND;
SCHAERLAECKENS, EGIDIUS JACOBA MARIA y
VELASCO PELAEZ, RAUL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 716 382 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso e instalación para la conversión de petróleo crudo en petroquímicos que tiene una eficacia mejorada del carbono.

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

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

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

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

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

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

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos. El presente proceso también se presenta en las Figuras 1-4, que se describen además en la presente memoria más abajo.

35 Por consiguiente, la presente invención provee un proceso para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden destilación de petróleo crudo, hidrocrqueo y síntesis de olefinas, cuyo proceso comprende someter una alimentación del hidrocrqueador al hidrocrqueo para producir GLP y BTX y someter el GLP producido en el proceso a síntesis de olefinas, en donde dicha alimentación del hidrocrqueador comprende:

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

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

45 De forma convencional, los productos petroquímicos tales como olefinas C2 y C3, se producen sometiendo petróleo crudo a destilación de petróleo crudo y someter fracciones de petróleo crudo específicas así obtenidas a un proceso de refinería. En el contexto de la presente invención, se descubrió que la eficacia del carbono de un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos se puede mejorar mediante hidrocrqueo de uno o más de nafta, queroseno y gasóleo, es decir, los hidrocarburos C5+, para producir GLP y para convertir posteriormente el GLP producido mediante hidrocrqueo en olefinas, cuando se compara con un proceso en donde las mismas fracciones de petróleo crudo se someten directamente a craqueo a vapor. Según su uso en la presente memoria, el término "eficacia del carbono en términos de la conversión de petróleos crudos en petroquímicos" o "eficacia del carbono" se refiere al % en peso de carbono comprendido en productos petroquímicos del carbono total comprendido en el crudo, en donde dichos productos petroquímicos se seleccionan del grupo que consiste en etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno, ciclopentadieno (CPTD), benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Ventajas adicionales asociadas al proceso de la presente invención incluyen una inversión de capital reducida, una relación molar de propileno a etileno más elevada y una producción mejorada de BTX cuando se
55 compara con un método en donde los petroquímicos se producen sometiendo fracciones de petróleo crudo al craqueo a vapor líquido.

Por consiguiente, el proceso de la presente invención conlleva someter los hidrocarburos C5+ a hidro craqueo para producir GLP y someter el GLP así obtenido a síntesis de olefinas. En el proceso de la presente invención, los hidrocarburos C+ preferiblemente no se someten a síntesis de olefinas.

5 El término “uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por destilación de petróleo crudo en el proceso” se refiere a que dichos uno o más de nafta, queroseno y gasóleo se producen mediante el paso del proceso de destilación de crudo comprendido en el proceso integrado de la presente invención. Además, la expresión “destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso” se refiere a que dicho destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la
10 unidad de refinería se producen mediante un paso del proceso en la unidad de refinería comprendido en el proceso integrado de la presente invención.

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

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

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

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

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

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

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

20 nafta, queroseno y gasóleo producidos por destilación de petróleo crudo en el proceso;

y

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

25 De manera particularmente preferida, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

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

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

30 De manera más particularmente preferida, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

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

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

De la manera más preferida, la alimentación del hidro craqueador utilizada en la presente invención comprende:

35 nafta, queroseno y gasóleo producidos por destilación de petróleo crudo en el proceso;

y

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

40 La técnica anterior describe procesos para producir productos petroquímicos a partir de alimentaciones de hidrocarburos específicas tales como fracciones de petróleo crudo específicas y/o destilados procedentes de la unidad de refinería.

45 El documento WO 2006/137615 A1, por ejemplo, describe un proceso para aumentar la producción de hidrocarburos olefínicos ligeros C2-C4 integrando un proceso para producir un compuesto de carbono hidrocarbonado olefínico ligero a partir de una materia prima de hidrocarburos que comprende alimentar dicha materia prima hidrocarbonada 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 hidrocarburos e hidrógeno en un área de reacción para convertir la materia prima de hidrocarburos en presencia de un catalizador en un compuesto hidrocarbonado

aromático y un hidrocarburo no aromático que es rico en GLP mediante una reacción de hidrocrackeo. Los productos de reacción de la reacción de hidrocrackeo se someten a una separación gas-líquido en donde el producto gaseoso resultante que comprende etano y GLP se circula al mismo proceso de compresión y fraccionamiento utilizado para separar los productos producidos en la reacción de pirólisis. El documento WO 2006/137615 A1 describe además que las parafinas C2-C4 recuperadas en el proceso de compresión y fraccionamiento utilizadas para separar los productos producidos en la reacción de pirólisis pueden circular al horno de pirólisis. El proceso del documento WO 2006/137615 A1 se caracteriza, entre otras cosas, por que la materia prima de hidrocarburos tiene un punto de ebullición de 30-250 °C y se puede seleccionar a partir del grupo compuesto por reformado, gasolina de pirólisis, gasolina de craqueo catalítico fluidizado, mezcla que contiene C9+ aromáticos, nafta y mezclas de estos. El documento WO 2006/137615 A1, por consiguiente, no divulga un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos. Además, el documento WO 2006/137615 A1 describe que la materia prima de hidrocarburos se debería someter directamente a craqueo a vapor líquido. Por tanto, el documento WO 2006/137615 A1 no describe que sería ventajoso someter en primer lugar la materia prima de hidrocarburos a hidrocrackeo para producir GLP y someter el GLP así obtenido a síntesis de olefinas en lugar de someter dicha materia prima de hidrocarburos directamente a síntesis de olefinas.

El documento US 2007/0062848 A1 describe un proceso para tratar compuestos hidrocarbonados que comprenden dos o más anillos aromáticos fusionados con el fin de saturar al menos un anillo y posteriormente escindir el anillo saturado resultante de la parte aromática del compuesto para producir una corriente de alcano C2-4 y una corriente aromática. La corriente de alcano C2-4 producida en el proceso se alimenta a un craqueador de hidrocarburos de modo que el hidrógeno del craqueador se pueda utilizar para saturar y escindir los compuestos que comprenden dos o más anillos aromáticos fusionados. El documento WO 2006/137615 A1 no divulga que fracciones de petróleo crudo tales como nafta y diésel o destilados producidos en el proceso tales como gasolina de craqueador catalítico o gasolina derivada de una unidad de escisión de anillos aromáticos se puedan someter a hidrocrackeo para producir GLP y BTX.

El documento US 2003/0221990 A1 describe un proceso de hidrocrackeo multietapa en el que productos ligeros de la primera etapa tales como nafta, queroseno y diésel, se unen con nafta, queroseno y diésel de otras fuentes y se reciclan a partir del fraccionamiento a un hidrocrackeador de una segunda etapa (o etapa posterior) con el fin de producir productos más ligeros tales como gas y nafta. El documento US 2003/0221990 A1 no divulga síntesis de olefinas.

El documento US 3.891.539 describe un proceso de hidrocrackeo para convertir petróleo de hidrocarburos pesados en combustibles. El proceso del documento US 3.891.539 comprende, entre otras cosas, hidrocrackear una carga de petróleo de hidrocarburos pesados en una primera zona de hidrocrackeo en presencia de un catalizador de hidrocrackeo poroso hasta obtener principalmente gas-petróleo e hidrocrackear el gas-petróleo así obtenido en una segunda zona de hidrocrackeo para producir gasolina. El documento US 3.891.539 no divulga pasos del proceso adecuados para la producción de petroquímicos tales como BTX u olefinas.

El documento 3.449.460 describe un proceso para mejorar una materia prima de hidrocarburos aromáticos que tiene un punto de ebullición de hasta 200 °C que comprende separar dicha materia prima en una primera fracción con ebullición entre 80 °C y 120 °C y una segunda fracción con ebullición entre 120 °C y 200 °C y someter la primera fracción a una primera etapa y una etapa posterior de una zona de hidromejora, someter dicha segunda fracción a una zona de hidrogenación y suministrar la fracción hidrogenada a una segunda etapa de una zona de hidromejora. El documento US 3.449.460 no divulga ningún proceso para convertir hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 200 °C o más. Además, el documento US 3.449.460 no divulga síntesis de olefinas.

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

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

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

El término "gases producidos por la unidad de destilación de crudo" o "fracción de gases" según su uso en la presente memoria se refiere a la fracción obtenida en un proceso de destilación de petróleo crudo que es gaseoso a temperaturas ambiente. Por consiguiente, la "fracción de gases" derivada por la destilación de crudo principalmente comprende hidrocarburos C1-C4 y puede además comprender impurezas como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. En la presente memoria descriptiva, se hace referencia a otras fracciones de petróleo obtenidas por la destilación de petróleo crudo como "nafta", "queroseno", "gasóleo" y "residual". Los términos nafta, queroseno, gasóleo y residual se usan, en la presente memoria, con su significado generalmente aceptado en el campo de los procesos de refinería de petróleo; es preciso ver Alfke y otros (2007) *Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* y Speight (2005) *Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. En este aspecto, debe notarse que puede haber una superposición entre las diferentes fracciones de destilación de petróleo crudo debido a la mezcla compleja de los compuestos de hidrocarburos comprendidos en el petróleo crudo y los límites técnicos del proceso de destilación de petróleo crudo. Preferiblemente, el término "nafta", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-190 °C. Preferiblemente, la nafta ligera es la fracción que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 20-100 °C, más preferiblemente de alrededor de 30-90 °C. La nafta pesada tiene, preferiblemente, un rango de punto de ebullición de alrededor de 80-200 °C, más preferiblemente de alrededor de 90-190 °C. Preferiblemente, el término "queroseno", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 180-270 °C, más preferiblemente de alrededor de 190-260 °C. Preferiblemente, el término "gasóleo", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un rango de punto de ebullición de alrededor de 250-360 °C, más preferiblemente de alrededor de 260-350 °C. Preferiblemente, el término "residual", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por la destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de más de alrededor de 340 °C, más preferiblemente de más de alrededor de 350 °C.

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

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

alcanos no ramificados ("normal-parafinas" o "n-parafinas" o "n-alcanos") y alcanos ramificados ("iso-parafinas" o "iso-alcanos") pero excluye naftenos (cicloalcanos).

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

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

El término "olefina" se usa, en la presente memoria, con su significado establecido. Por consiguiente, la olefina se refiere a un compuesto de hidrocarburo no saturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, el término "olefinas" se refiere a una mezcla que comprende dos o más de etileno, propileno, butadieno, butileno-1, isobutileno, isopreno y ciclopentadieno.

El término "GLP", según su uso en la presente memoria, se refiere al acrónimo establecido para el término "gas licuado del petróleo". GLP consiste, en general, en una mezcla de hidrocarburos C2-C4, a saber, una mezcla de hidrocarburos C2, C3 y C4.

Uno de los productos petroquímicos producidos en el proceso de la presente invención es BTX. El término "BTX" según su uso en la presente memoria se refiere a una mezcla de benceno, tolueno y xilenos. Preferiblemente, el producto producido en el proceso de la presente invención comprende hidrocarburos aromáticos útiles adicionales como, por ejemplo, etilbenceno. Por consiguiente, la presente invención preferiblemente provee un proceso para producir una mezcla de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno ("BTXE"). El producto producido puede ser una mezcla física de los diferentes hidrocarburos aromáticos o puede someterse directamente a una separación adicional, p.ej., mediante destilación, para proveer diferentes corrientes de productos purificados. Dicha corriente de productos purificados puede incluir una corriente del producto benceno, una corriente del producto tolueno, una corriente del producto xileno y/o una corriente del producto etilbenceno.

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

El proceso de la presente invención implica destilación de crudo, que comprende separar diferentes fracciones de petróleo crudo según una diferencia en el punto de ebullición. Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de destilación de crudo" o "unidad de destilación de petróleo crudo" se refiere a la columna de fraccionamiento que se usa para separar petróleo crudo en fracciones por destilación fraccionada; es preciso ver Alfke y otros (2007) *loc.cit.* Preferiblemente, el petróleo crudo se procesa en una unidad de destilación atmosférica para separar gasóleo y fracciones más ligeras de componentes de ebullición más alta (residuo atmosférico o "residual"). En la presente invención, no se requiere pasar el residual a una unidad de destilación al vacío para un fraccionamiento adicional del residual, y es posible procesar el residual como una sola fracción. En el caso de alimentaciones de petróleo crudo relativamente pesado, sin embargo, puede ser ventajoso fraccionar más el residual mediante el uso de una unidad de destilación al vacío para separar más el residual en una fracción de gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío. En caso de que se use la destilación al vacío, la fracción de gasóleo al vacío y la fracción de residuo al vacío pueden procesarse de forma separada en las unidades de refinería subsiguientes. Por ejemplo, la fracción de residuo al vacío puede someterse, de manera específica, al desfaltado con disolvente antes de un procesamiento adicional. Preferiblemente, la expresión "gasóleo al vacío", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida mediante destilación de petróleo crudo que tiene un intervalo de puntos de ebullición de aproximadamente 340-560 °C, más preferentemente de aproximadamente 350-550 °C. Preferentemente, la expresión "residual al vacío", según su uso en la presente memoria, se refiere a la fracción de petróleo obtenida por destilación de petróleo crudo que tiene un punto de ebullición de más de aproximadamente 540 °C, más preferiblemente, de más de aproximadamente 550 °C.

Según su uso en la presente memoria, la expresión "unidad de hidrocraqueador" o "hidrocraqueador" se refiere a una unidad de refinería en la que se lleva a cabo un proceso de hidrocrqueo, es decir, un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de una elevada presión parcial de hidrógeno; es preciso ver, p. ej., Alfke y otros. (2007) *loc.cit.* Los productos del presente proceso son hidrocarburos saturados, hidrocarburos nafténicos (cicloalcanos) y, según las condiciones de reacción como, por ejemplo, temperatura, presión y velocidad espacial y actividad del catalizador, hidrocarburos aromáticos que incluyen BTX. Las condiciones de proceso usadas para el hidrocrqueo incluyen, en general, una temperatura de proceso de 200-600 °C, presiones elevadas de 0,2-20 MPa, velocidades espaciales de entre 0,1-10 h^{-1} . Las reacciones de hidrocrqueo prosiguen mediante un mecanismo bifuncional que requiere una función ácida, que provee el craqueo y la isomerización y que provee la ruptura y/o

reordenación de los enlaces carbono-carbono comprendidos en los compuestos hidrocarbonados comprendidos en la alimentación, y una función de hidrogenación. Muchos catalizadores usados para el proceso de hidrocrqueo se forman mediante la combinación de varios metales de transición, o sulfuros metálicos, con el soporte sólido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice, magnesia y zeolitas.

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

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

El proceso de la presente invención comprende someter el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y nafta a 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.

- 15 Al someter específicamente el destilado medio derivado de la unidad de refinería y uno o más seleccionados del grupo compuesto por queroseno y gasóleo a la apertura de anillo aromático, la eficacia del carbono del proceso de la presente invención se puede mejorar adicionalmente. El destilado ligero producido por la apertura de anillo aromático se combina con la nafta y se somete a hidrocrqueo.

20 La "unidad de apertura de anillo aromático" se refiere a una unidad de refinería en donde se lleva a cabo el proceso de apertura de anillo aromático. La apertura de anillo aromático es un proceso de hidrocrqueo específico que es particularmente adecuado para convertir una alimentación que es relativamente rica en hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de puntos de ebullición del queroseno y el gasóleo y, opcionalmente, el intervalo de puntos de ebullición de gasóleo al vacío, para producir GLP y, dependiendo del proceso y/o condiciones del proceso específicos, un destilado ligero (gasolina derivada de ARO). Dicho proceso de apertura del anillo aromático (proceso ARO) se describe, por ejemplo, en los documentos US3256176 y US4789457. Dichos procesos pueden comprender bien un solo reactor catalítico de lecho fijo o dos reactores de este tipo en serie, junto con una o más unidades de fraccionamiento para separar los productos deseados del material no convertido y pueden también incorporar la capacidad de reciclar material no convertido a uno o ambos reactores. Los reactores pueden funcionar a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente 300-400 °C, una presión de 3-35 MPa, preferiblemente 5 a 20 MPa junto con 5-20% de peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos), en donde dicho hidrógeno puede fluir en equicorriente con la materia prima de hidrocarburos o contracorriente con la dirección del flujo de la materia prima de hidrocarburos, en presencia de un catalizador funcional dual activo tanto para la hidrogenación-deshidrogenación como para la escisión del anillo, en donde se pueden realizar dicha saturación del anillo aromático y la escisión del anillo. Los catalizadores usados en dichos procesos comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal, o de sulfuro del metal, soportado sobre un sólido ácido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. En este aspecto, debe notarse que el término "soportado sobre", tal como se usa en la presente memoria, incluye cualquier forma convencional de proveer un catalizador que combine uno o más elementos con un soporte catalítico. Adaptando bien solo o en combinación la composición del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, el proceso puede dirigirse hacia la saturación completa y la posterior escisión de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo aromático insaturado y la posterior escisión de todos los anillos excepto uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina-ARO") que está relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático y/o nafténico. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura del anillo aromático que se optimice para mantener un anillo aromático o nafténico intacto y, de esta manera, producir un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático o nafténico. Un proceso de apertura del anillo aromático (proceso de ARO) adicional se describe en el documento US 7,513,988. Por consiguiente, el proceso ARO puede comprender saturación del anillo aromático a una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente 200-500 °C, más preferiblemente 300-500 °C, una presión de 2-10 MPa junto con 5-30% en peso, preferiblemente 10-30% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrogenación de aromáticos y de una escisión del anillo a una temperatura de 200-600 °C, preferiblemente 300-400 °C, una presión de 1-12 MPa junto con 5-20% en peso de hidrógeno (en relación con la materia prima de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de escisión del anillo, en donde dichas saturación del anillo aromático y escisión del anillo se pueden realizar en un reactor o en dos reactores consecutivos. El catalizador de hidrogenación de aromáticos puede ser un catalizador convencional de hidrogenación/hidrotratamiento como, por ejemplo, un catalizador que comprende una mezcla de Ni, W y Mo en un soporte refractario, normalmente, alúmina. El catalizador de escisión del anillo comprende un componte de un metal, de transición, o el sulfuro del metal, y un soporte. Preferiblemente, el catalizador comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W y V en forma de metal, o sulfuro de metal, soportado sobre un sólido ácido como, por ejemplo, alúmina, sílice, alúmina-sílice y zeolitas. Adaptando uno solo o en combinación con la composición del catalizador, la temperatura de funcionamiento, la velocidad espacial de funcionamiento y/o la presión parcial de hidrógeno, el proceso puede dirigirse hacia la saturación completa y posterior escisión de todos los anillos o hacia el mantenimiento de un anillo

aromático insaturado y posterior escisión de todos los anillos excepto uno. En este último caso, el proceso ARO produce un destilado ligero ("gasolina ARO") que está relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tienen un anillo aromático. En el contexto de la presente invención, se prefiere usar un proceso de apertura del anillo aromático que se optimiza para mantener un anillo aromático intacto y, de esta manera, para producir un destilado ligero que esté relativamente enriquecido en compuestos de hidrocarburos que tengan un anillo aromático.

El proceso de la presente invención comprende:

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

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

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

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

(e) someter el GLP producido en el proceso integrado a síntesis de olefinas.

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

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

La alimentación a la mejora del residual preferiblemente comprende el residual y el destilado pesado producidos en el proceso. Dicho destilado pesado puede comprender el destilado pesado producido por un craqueador a vapor como, por ejemplo, aceite de negro de humo y/o destilado craqueado pero puede también comprender el destilado pesado producido por la mejora del residual, que puede reciclarse a extinción. Sin embargo, una corriente de paso relativamente pequeña puede purgarse del proceso.

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

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

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

Los procesos de hidrocrqueo del residual de lecho fijo están bien establecidos y pueden procesar corrientes contaminadas como, por ejemplo, residuos atmosféricos y residuos al vacío para producir destilado ligero y destilado medio que pueden además procesarse para producir olefinas y aromáticos. Los catalizadores usados en los procesos de hidrocrqueo del residual de lecho fijo comúnmente comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. En el caso de alimentaciones altamente contaminadas, el catalizador en procesos de hidrocrqueo del residual de lecho fijo puede también rellenarse hasta cierta medida (lecho móvil). Las condiciones de proceso comúnmente comprenden una temperatura de 350-450 °C y una presión manométrica de 2-20 MPa. Los procesos de hidrocrqueo del residual de lecho de ebullición también se encuentran bien establecidos y se caracterizan, entre otras cosas, porque el catalizador se reemplaza continuamente y, de esta manera, se permite el procesamiento de alimentaciones altamente contaminadas. Los catalizadores usados en los procesos de hidrocrqueo del residual de lecho de ebullición comúnmente comprenden uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Co, Mo y Ni sobre un soporte refractario, normalmente alúmina. El tamaño pequeño de la partícula de los catalizadores empleados aumenta, de manera eficaz, su actividad (es preciso ver formulaciones similares en formas apropiadas

para aplicaciones de lecho fijo). Dichos dos factores permiten que los procesos de hidrocrqueo de lecho de ebullición logren rendimientos significativamente más altos de productos ligeros y niveles más altos de incorporación de hidrógeno cuando se comparan con unidades de hidrocrqueo de lecho fijo. Las condiciones de proceso comúnmente comprenden una temperatura de 350-450 °C y una presión manométrica de 5-25 MPa. Los procesos de hidrocrqueo del residual de suspensión representan una combinación del craqueo térmico e hidrogenación catalítica para lograr altos rendimientos de productos destilables a partir de las alimentaciones del residual altamente contaminadas. En la primera etapa líquida, el craqueo térmico y las reacciones de hidrocrqueo ocurren de manera simultánea en el lecho fluidizado en condiciones de proceso que incluyen una temperatura de 400-500 °C y una presión manométrica de 15-25 MPa. El residual, hidrógeno y catalizador se introducen en la parte inferior del reactor y se forma un lecho fluidizado, cuya altura depende del caudal y de la conversión deseada. En dichos procesos, el catalizador se reemplaza continuamente para lograr niveles de conversión coherentes a través de un ciclo de funcionamiento. El catalizador puede ser un sulfuro de metal no soportado que se genera *in situ* dentro del reactor. En la práctica, los costes adicionales asociados a los reactores de etapa de lecho de ebullición y de suspensión solo se justifican cuando se requiere una alta conversión de corrientes pesadas altamente contaminadas como, por ejemplo, gasóleos al vacío. En dichas circunstancias, la conversión limitada de moléculas muy grandes y las dificultades asociadas a la desactivación del catalizador hacen que los procesos de lecho fijo sean relativamente no atractivos en el proceso de la presente invención. Por consiguiente, los tipos de reactor de lecho de ebullición y de suspensión se prefieren debido a su rendimiento mejorado de destilado ligero y medio cuando se comparan con el hidrocrqueo de lecho fijo. Según su uso en la presente memoria, el término "efluente líquido de mejora del residual" se refiere al producto producido por la mejora del residual con exclusión de los productos gaseosos como, por ejemplo, metano y GLP, y al destilado pesado producido por la mejora del residual. El destilado pesado producido por la mejora del residual se recicla preferiblemente a la unidad de mejora del residual hasta la extinción. Sin embargo, puede ser necesario purgar una corriente de paso relativamente pequeña. Desde el punto de vista de la eficacia de carbono, un hidrocrqueador de residual se prefiere antes que una unidad de coquización dado que esta última produce cantidades considerables de coque de petróleo que no pueden mejorarse a productos petroquímicos de alto valor. Desde el punto de vista del equilibrio de hidrógeno del proceso integrado, puede preferirse seleccionar una unidad de coquización antes que un hidrocrqueador del residual dado que este último consume cantidades considerables de hidrógeno. Asimismo, en vista de la inversión de capital y/o los costes operativos, puede ser ventajoso seleccionar una unidad de coquización antes que un hidrocrqueador de residual.

En el caso de que el residual se fraccione adicionalmente utilizando una unidad de destilación al vacío para separar el residual en una fracción de gasóleo al vacío y una fracción de residuo al vacío, se prefiere someter el gasóleo al vacío a hidrocrqueo de gasóleo al vacío y al residual al vacío a hidrocrqueo del residual al vacío, en donde el destilado pesado producido por hidrocrqueo del residual al vacío se somete posteriormente a hidrocrqueo de gasóleo al vacío. En el caso de que la presente invención conlleve destilación al vacío, el gasóleo al vacío así obtenido se alimenta preferiblemente a la unidad de apertura de anillo aromático junto con una o más corrientes de hidrocarburos diferentes que son relativamente ricas en hidrocarburos aromáticos y que tienen un punto de ebullición en el intervalo de puntos de ebullición del queroseno y el gasóleo. Dichas corrientes de hidrocarburos que son relativamente ricas en hidrocarburos aromáticos y que tienen un punto de ebullición en el intervalo de puntos de ebullición del queroseno y el gasóleo se pueden seleccionar del grupo compuesto por queroseno, gasóleo y destilado medio. El hidrocrqueo de residuo al vacío preferiblemente es hidrocrqueo de residual en suspensión tal como se ha definido anteriormente en la presente.

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

Según su uso en la presente memoria, la expresión "unidad para la síntesis de olefinas" se refiere a una unidad en donde se lleva a cabo un proceso para la conversión de alcanos a olefinas. Este término incluye cualquier proceso para la conversión de hidrocarburos a olefinas que incluye, sin carácter limitante, procesos no catalíticos tales como craqueo a vapor o pirólisis, procesos catalíticos tales como deshidrogenación de propano o deshidrogenación de butano y combinaciones de los dos tales como el craqueo a vapor catalítico.

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

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

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

Preferiblemente, la síntesis de olefinas empleada en el proceso de la presente invención se selecciona del grupo compuesto por craqueo gas (pirólisis de hidrocarburos C2-C4) y deshidrogenación de hidrocarburos C3-C4. Por consiguiente, el proceso de la presente invención preferiblemente no comprende craqueo líquido (pirólisis de hidrocarburos C5+). En el contexto de la presente invención, se descubrió que la eficacia del carbono de un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos se puede mejorar convirtiendo uno o más de nafta, queroseno y gasóleo en GLP y posteriormente someter dicho GLP a síntesis de olefinas, en comparación con un proceso en donde las mismas fracciones de petróleo crudo se someten directamente a craqueo líquido.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende destilación de petróleo crudo, hidrocraqueo y síntesis de olefinas, proceso que comprende someter una alimentación del hidrocraqueador a hidrocraqueo para producir GLP y BTX y someter el GLP producido en el proceso a síntesis de olefinas, en donde dicha alimentación del hidrocraqueador comprende:

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

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

en donde dicha síntesis de olefinas se selecciona del grupo compuesto por pirólisis de etano, pirólisis de propano, pirólisis de butano, deshidrogenación de propano y deshidrogenación de butano.

La síntesis de olefinas comprende pirólisis de etano y deshidrogenación de propano. Al convertir uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por destilación de petróleo crudo en el proceso; y el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o el destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso a GLP, el propano comprendido en el GLP se somete a deshidrogenación de propano para producir propileno e hidrógeno, que es un método mucho más eficiente en carbono para producir olefinas en comparación con la pirólisis, ya que en un proceso de deshidrogenación de propano, sustancialmente no se produce metano.

Al seleccionar una síntesis de olefinas que comprende deshidrogenación de propano, se puede mejorar el balance de hidrógeno global del proceso integrado. Una ventaja adicional de la integración del proceso de deshidrogenación en el proceso integrado es que se produce una corriente de hidrógeno de pureza alta, que puede usarse como alimentación al hidrocraqueador/apertura del anillo aromático sin purificación costosa.

El término "unidad de deshidrogenación de propano" según su uso en la presente memoria se refiere a una unidad de proceso petroquímico en donde una corriente de alimentación de propano se convierte en un producto que

comprende propileno e hidrógeno. Por consiguiente, el término "unidad de deshidrogenación de butano" se refiere a una unidad de proceso para convertir una corriente de alimentación de butano en olefinas C4. Juntos, los procesos para la deshidrogenación de alcanos más bajos como, por ejemplo, propano y butanos, se describen como un proceso de deshidrogenación de alcanos más bajos. Los procesos para la deshidrogenación de alcanos más bajos son conocidos en la técnica e incluyen procesos de deshidrogenación oxidativos y procesos de deshidrogenación no oxidativos. En un proceso de deshidrogenación oxidativo, el calor de proceso se provee por la oxidación parcial de los alcanos más bajos en la alimentación. En un proceso de deshidrogenación no oxidativo, que se prefiere en el contexto de la presente invención, el calor de proceso para la reacción de deshidrogenación endotérmica se provee por fuentes de calor externo como, por ejemplo, gases combustibles calientes obtenidos por la quema de gas combustible o corriente. En un proceso de deshidrogenación no oxidativo, las condiciones de proceso en general comprenden una temperatura de 540-700 °C y una presión absoluta de 25-500 kPa. Por ejemplo, el proceso UOP Oleflex permite que la deshidrogenación de propano forme propileno y de (iso)butano forme (iso)butileno (o mezclas de ellos) en presencia de un catalizador que contiene platino soportado sobre alúmina en un reactor de lecho móvil; es preciso ver, p.ej., el documento US 4.827.072. El proceso Uhde STAR permite que la deshidrogenación de propano forme propileno o de butano forme butileno en presencia de un catalizador de platino promovido soportado sobre una espinela de zinc-alúmina; es preciso ver, p.ej., el documento US 4.926.005. El proceso STAR ha mejorado recientemente mediante la aplicación del principio de oxideshidrogenación. En una zona adiabática secundaria en el reactor, parte del hidrógeno del producto intermedio se convierte, de manera selectiva, con oxígeno añadido para formar agua. Ello cambia el equilibrio termodinámico a una conversión más alta y logra un rendimiento más alto. Asimismo, el calor externo requerido para la reacción de deshidrogenación endotérmica se suministra parcialmente por la conversión de hidrógeno exotérmica. El proceso Lummus Catofin emplea un número de reactores de lecho fijo que funcionan de manera cíclica. El catalizador se activa con alúmina impregnada con 18-20% en peso de cromo; es preciso ver, p.ej., los documentos EP 0 192 059 A1 y GB 2 162 082 A. El proceso Catofin tiene la ventaja de que es robusto y puede manejar impurezas que envenenarían un catalizador de platino. Los productos producidos por un proceso de deshidrogenación del butano dependen de la naturaleza de la alimentación del butano y del proceso de deshidrogenación del butano usado. Asimismo, el proceso Catofin permite que la deshidrogenación del butano forme butileno; es preciso ver, p.ej., el documento US 7.622.623.

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

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

Por consiguiente, la combinación de hidrocrqueo para preparar GLP combinada con la deshidrogenación de propano y/o butano se prefiere particularmente en el proceso de la presente invención, ya que solamente mediante hidrocrqueo se convierte una parte significativa del petróleo crudo en propano y butano; que se puede convertir posteriormente de forma muy eficiente en los petroquímicos de gran valor propileno y butilenos.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden destilación de petróleo crudo, hidrocrqueo y síntesis de olefinas, donde el proceso comprende someter una alimentación del hidrocrqueador a hidrocrqueo para producir GLP y BTX y someter el GLP producido en el proceso a síntesis de olefinas, en donde dicha alimentación del hidrocrqueador comprende:

uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por destilación de petróleo crudo en el proceso; y el destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o el destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso, en donde la síntesis de olefinas comprende la pirólisis de etano y la deshidrogenación de propano.

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

Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de separación de gases" se refiere a la unidad de refinería que separa diferentes compuestos comprendidos en los gases producidos por la unidad de destilación de crudo y/o gases derivados de la unidad de refinería. Los compuestos que 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 principalmente comprende metano. Cualquier método convencional apropiado para la separación de dichos gases puede emplearse en el contexto de la presente invención. Por consiguiente, los gases pueden someterse a múltiples etapas de compresión en donde gases ácidos como, por ejemplo, CO₂ y H₂S pueden eliminarse entre etapas de compresión. En una etapa siguiente, los gases producidos pueden condensarse parcialmente en etapas de un

sistema de refrigeración en cascada en alrededor de donde solo el hidrógeno permanece en la fase gaseosa. Los diferentes compuestos de hidrocarburos pueden separarse posteriormente por destilación.

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

La composición de la nafta es, normalmente, muy diferente de la composición del destilado ligero derivado de la unidad de refinería, especialmente en términos del contenido de aromáticos. Mediante la alimentación de nafta a un primer hidrocrqueador ("hidrocrqueador de alimentación"), y al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería, preferiblemente el destilado ligero derivado de la unidad de refinería enriquecido en aromáticos, a un segundo hidrocrqueador ("hidrocrqueador de gasolina"), las condiciones de proceso y el catalizador pueden adaptarse específicamente a la alimentación, lo cual resulta en un rendimiento mejorado y pureza del GLP y/o BTX producidos por dichos hidrocrqueadores. Además, el proceso puede adaptarse más fácilmente, p.ej., mediante el ajuste de la temperatura de proceso usada en uno o ambos hidrocrqueadores, para producir más GLP que se convierten en olefinas o para producir más BTX y, de esta manera, permitir, el ajuste fino del equilibrio de hidrógeno total del proceso integrado de la invención. Equilibrando la proporción de olefinas producidas y aromáticos producidos se puede obtener un balance de hidrógeno neutro en el proceso integrado de la presente invención, dependiendo del balance de hidrógeno de la alimentación. Con alimentaciones ricas en hidrógeno tales como petróleo de esquisto, no se han de producir (prácticamente) aromáticos para obtener un proceso global balanceado en hidrógeno.

Según su uso 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 proceso de hidrocrqueo adecuado para convertir una alimentación de hidrocarburos complejos que es relativamente rica en compuestos hidrocarbonados aromáticos tales como destilado ligero derivado de la unidad de refinería que incluye, sin carácter limitante, gasolina de reformador, gasolina FCC y gasolina de pirólisis (pygas) a GLP y BTX, en donde dicho proceso se optimiza para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación del GHC, pero para eliminar la mayor parte de las cadenas laterales de dicho anillo aromático.

Por consiguiente, el producto principal producido por hidrocrqueo de la gasolina es BTX y el proceso puede optimizarse proporcionando BTX de calidad química. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocrqueo de la gasolina comprende destilado ligero derivado de la unidad de refinería. Más preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete a hidrocrqueo de la gasolina preferiblemente no comprende más de 1% en peso de hidrocarburos que tengan más de un anillo aromático. Preferiblemente, las condiciones de hidrocrqueo de la gasolina incluyen una temperatura de 300-580 °C, más preferiblemente de 450-580 °C e incluso más preferiblemente de 470-550 °C. Las temperaturas más bajas deben evitarse dado que la hidrogenación del anillo aromático se vuelve favorable. Sin embargo, en el caso de que el catalizador comprenda un elemento adicional que reduzca la actividad de hidrogenación del catalizador como, por ejemplo, estaño, plomo o bismuto, se pueden seleccionar temperaturas más bajas para el hidrocrqueo de la gasolina; es preciso ver, p.ej., los documentos WO 02/44306 A1 y WO 2007/055488. En caso de que la temperatura de reacción sea demasiado alta, el rendimiento del GLP (especialmente, propano y butanos) disminuye y el rendimiento de metano aumenta. Dado que la actividad del catalizador puede disminuir durante la durabilidad del catalizador, es ventajoso aumentar la temperatura del reactor de forma gradual a lo largo de la vida útil del catalizador para mantener la velocidad de conversión por hidrocrqueo. Ello significa que la temperatura óptima al inicio de un ciclo de funcionamiento se encuentra, preferiblemente, en el extremo inferior del intervalo de temperaturas de hidrocrqueo. La temperatura óptima del reactor aumentará a medida que el catalizador se desactiva de manera que al final de un ciclo (poco antes de que el catalizador sea sustituido o regenerado), la temperatura se selecciona, preferiblemente, en el extremo superior del intervalo de temperaturas de hidrocrqueo.

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

Preferiblemente, el hidrocrqueo de la gasolina de una corriente de alimentación de hidrocarburos se lleva a cabo a una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) de 0,1-10 h⁻¹, más preferiblemente a una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-6 h⁻¹ y, más preferiblemente, a una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,4-2 h⁻¹. Cuando la velocidad espacial es demasiado alta, no todos los componentes de parafina con ebullición conjunta con el BTX son hidrocrqueados, por lo que no será posible obtener la especificación BTX mediante destilación simple del producto del reactor. A una velocidad espacial demasiado baja, el rendimiento del metano se eleva a expensas de propano y butano. Mediante la selección de la Velocidad Espacial Horaria en Peso óptima, se ha descubierto,

sorprendentemente, que la reacción suficientemente completa de las calderas conjuntas de benceno se consigue para producir BTX de especificación sin necesidad de un reciclado del líquido.

Por consiguiente, las condiciones de hidrocrqueo de la gasolina preferidas incluyen, por consiguiente, una temperatura de 450-580 °C, una presión manométrica de 0,3-5 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1-10 h⁻¹. Las condiciones de hidrocrqueo de la gasolina más preferidas incluyen una temperatura de 470-550 °C, una presión manométrica de 0,6-3 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-6 h⁻¹. Las condiciones de hidrocrqueo de la gasolina particularmente preferidas incluyen una temperatura de 470-550 °C, una presión manométrica de 1-2 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,4-2 h⁻¹.

Según su uso en la presente memoria, el término "unidad de hidrocrqueo de alimentación" o "FHC", por sus siglas en inglés, se refiere a una unidad de refinería para llevar a cabo un proceso de hidrocrqueo apropiado para convertir una alimentación compleja de hidrocarburos que está relativamente enriquecida en compuestos de hidrocarburos nafténicos y parafínicos -como, por ejemplo, cortes de destilación directa, incluida, pero sin limitación, la nafta- en GLP y alcanos. Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburos que se somete al hidrocrqueo de alimentación comprende nafta y/o el destilado ligero producido por la apertura de anillo aromático. Por consiguiente, el principal producto producido por el hidrocrqueo de alimentación es el GLP que se convertirá en olefinas (a saber, se usará como una alimentación para la conversión de alcanos en olefinas). El proceso FHC puede optimizarse para mantener un anillo aromático intacto de los aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación FHC, pero eliminar la mayor parte de las cadenas laterales de dicho anillo aromático. En dicho caso, las condiciones de proceso que se emplearán para FHC son comparables a las condiciones de proceso que se usarán en el proceso GHC según se describe en la presente memoria más arriba. Preferiblemente, las condiciones del proceso FHC comprenden una temperatura del proceso inferior al proceso GHC para reducir la producción de metano. Por consiguiente, las condiciones del proceso FHC comprenden una temperatura de 300-450 °C, una presión manométrica de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1-10 h⁻¹. Unas condiciones de FHC incluso más preferidas optimizadas para la apertura de anillo de hidrocarburos aromáticos incluyen una temperatura de 300-400 °C, una presión manométrica de 600-3000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-2 h⁻¹. De manera alternativa, el proceso FHC puede optimizarse para abrir el anillo aromático de los hidrocarburos aromáticos comprendidos en la corriente de alimentación de FHC. Ello puede lograrse mediante la modificación del proceso GHC según se describe en la presente memoria mediante el aumento de la actividad de hidrogenación del catalizador, opcionalmente en combinación con la selección de una temperatura de proceso más baja, opcionalmente en combinación con una velocidad espacial reducida. En dicho caso, las condiciones de hidrocrqueo de alimentación preferidas incluyen de este modo una temperatura de 300-550 °C, una presión manométrica de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1-10 h⁻¹. Unas condiciones más preferidas de hidrocrqueo de alimentación incluyen una temperatura de 300-450 °C, una presión manométrica de 300-5000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,1-10 h⁻¹. Unas condiciones de FHC incluso más preferidas optimizadas para la apertura de anillo de hidrocarburos aromáticos incluyen una temperatura de 300-400 °C, una presión manométrica de 600-3000 kPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,2-2 h⁻¹. Preferiblemente, el destilado ligero producido por FHC, que es relativamente rico en hidrocarburos aromáticos, se somete posteriormente a GHC para garantizar que todas las calderas conjuntas de BTX se conviertan de modo que se pueda producir benceno de especificación por destilación sencilla sin necesidad de extracción.

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

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

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

Procesos para la hidrodesalquilación de mezclas de hidrocarburos que comprenden hidrocarburos aromáticos C6-C9 son conocidos en la técnica e incluyen la hidrodesalquilación térmica y la hidrodesalquilación catalítica; es preciso ver, p.ej., el documento WO 2010/102712 A2. La hidrodesalquilación catalítica se prefiere en el contexto de la presente invención dado que el presente proceso de hidrodesalquilación tiene, en general, una selectividad más alta hacia el benceno que la hidrodesalquilación térmica. Preferiblemente, se emplea la hidrodesalquilación catalítica, en donde el catalizador de hidrodesalquilación se selecciona del grupo que consiste en un catalizador de

óxido de cromo soportado, un catalizador de óxido de molibdeno soportado, platino sobre sílice o alúmina y óxido de platino sobre sílice o alúmina.

Las condiciones de proceso útiles para la hidrodesalquilación, también descritas en la presente memoria como "condiciones de hidrodesalquilación", pueden determinarse fácilmente por la persona con experiencia en la técnica.

5 Las condiciones de proceso usadas para la hidrodesalquilación térmica se describen, por ejemplo, en el documento DE 1668719 A1 e incluyen una temperatura de 600-800 °C, una presión manométrica de 3-10 MPa y un tiempo de reacción de 15-45 segundos. Las condiciones de proceso usadas para la hidrodesalquilación catalítica preferida se describen en el documento WO 2010/102712 A2 e incluyen, preferiblemente, una temperatura de 500-650 °C, una presión manométrica de 3,5-8 MPa, preferiblemente de 3,5-7 MPa y una Velocidad Espacial Horaria en Peso de 0,5-
10 2 h⁻¹. La corriente de producto de hidrodesalquilación se separa normalmente en una corriente de líquido (que contiene benceno y otras especies aromáticas) y una corriente de gas (que contiene hidrógeno, H₂S, metano y otros hidrocarburos con punto de ebullición bajo) por una combinación de refrigeración y destilación. La corriente de líquido puede además separarse, por destilación, en una corriente de benceno, una corriente de aromáticos C7 a C9 y, opcionalmente, una corriente de destilado medio que está relativamente enriquecida en aromáticos. La corriente aromática C7 a C9 puede retroalimentarse a la sección de reactor como un reciclaje para aumentar el rendimiento total del benceno y la conversión. La corriente aromática que contiene especies poliaromáticas como, por ejemplo, bifenilo, no se recicla preferiblemente al reactor pero puede exportarse como una corriente de productos separada y reciclarse al proceso integrado como destilado medio ("destilado medio producido por la hidrodesalquilación"). La corriente de gas contiene cantidades significativas de hidrógeno que pueden reciclarse otra vez a la unidad de hidrodesalquilación mediante un compresor de gas de reciclaje o a cualquier otra unidad de refinería comprendida en el proceso de la presente invención que use hidrógeno como una alimentación. Una purga de gas de reciclaje puede usarse para controlar las concentraciones de metano y H₂S en la alimentación de reactor.

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

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

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

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

una unidad para la síntesis de olefinas (30) que comprende una entrada para el GLP producido por la instalación de proceso petroquímico integrado (200) y una salida para olefinas (500),

en donde dicha alimentación de hidrocraqueador comprende:

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

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

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

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

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

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

La instalación de proceso de la presente invención comprende:

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

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

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

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

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

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

La instalación de proceso de la presente invención además comprende:

una unidad de separación de gases (50) que comprende una entrada para gases producidos en el proceso integrado (200), una salida para etano (240) y una salida para propano (250);

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

una unidad de deshidrogenación de propano (32) que comprende una entrada para propano (250) y una salida para propileno (520). El presente aspecto de la presente invención se presenta en la Figura 4 (Figura 4).

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

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

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

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

Además, el destilado medio producido por la mejora del residual (333) puede reciclarse al hidrocrqueo, preferiblemente a la apertura del anillo aromático.

- 5 En el proceso e instalación de proceso de la presente invención, todo el metano producido se recoge y se somete, preferiblemente, a un proceso de separación para proveer gas combustible. Dicho gas combustible se usa, preferiblemente, para proveer el calor de proceso en la forma de gases combustibles calientes producidos por la quema del gas combustible o por la formación de vapor. De manera alternativa, el metano puede someterse a la reformación de vapor para producir hidrógeno. Asimismo, los productos derivados no deseados producidos por, p.ej., craqueo a vapor, pueden reciclarse. Por ejemplo, el aceite de negro de humo y el destilado craqueado producidos por el craqueo a vapor pueden reciclarse a la apertura del anillo aromático.
- 10 Las diferentes unidades que funcionan en el proceso o instalación de proceso de la presente invención se integran además por la alimentación del hidrógeno producido en ciertos procesos como, por ejemplo, en la síntesis de olefinas, como una corriente de alimentación a procesos que necesitan hidrógeno como una alimentación como, por ejemplo, el hidrocrqueo. En caso de que el proceso y la instalación de proceso sean un consumidor neto de hidrógeno (a saber, durante el inicio del proceso o instalación de proceso o porque todos los procesos de consumo de hidrógeno consumen más hidrógeno que el producido por todos los procesos de producción de hidrógeno), la reformación de metano adicional o gas combustible que el gas combustible producido por el proceso o instalación de proceso de la presente invención puede requerirse.
- 15

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

- 10 unidad de destilación de crudo
- 20 20 unidad de hidrocrqueador
- 22 unidad de apertura del anillo aromático
- 23 hidrocrqueador de alimentación
- 24 hidrocrqueador de gasolina
- 30 unidad para síntesis de olefinas
- 25 31 craqueador de etano
- 32 unidad de deshidrogenación de propano
- 33 unidad de deshidrogenación de butano
- 40 unidad de mejora del residual, preferiblemente un hidrocrqueador de residual
- 50 unidad de separación de gases
- 30 100 petróleo crudo
- 200 GLP producido en el proceso integrado
- 210 GLP del hidrocrqueador
- 212 GLP del hidrocrqueador de alimentación
- 213 GLP del hidrocrqueador de gasolina
- 35 220 fracción de gases obtenida por destilación de petróleo crudo y GLP derivado de la unidad de refinería producido en el proceso integrado
- 222 GLP producido por la apertura del anillo aromático
- 223 GLP producido por la mejora del residual
- 230 fracción de gases por la destilación de petróleo crudo
- 40 240 etano
- 250 propano
- 260 butanos
- 301 alimentación de hidrocrqueador

- 310 uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo
- 311 nafta producida por la destilación de petróleo crudo
- 320 destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso integrado
- 5 321 destilado ligero derivado de la unidad de refinería producido en el proceso integrado
- 322 destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático
- 323 destilado ligero producido por la mejora del residual
- 325 al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería
- 10 330 uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo
- 331 destilado medio derivado de la unidad de refinería
- 333 destilado medio producido por la mejora del residual
- 400 residual
- 401 destilado pesado derivado de la unidad de refinería
- 15 420 destilado pesado producido por la mejora del residual
- 500 olefinas
- 510 etileno producido por el craqueo de etano
- 520 propileno producido por deshidrogenación de propano
- 530 olefinas C4 producidas por deshidrogenación de butano
- 20 600 BTX
- 610 BTX producido por aromatización
- 701 metano producido por la separación de gases
- 710 metano producido por el craqueo de etano
- 810 hidrógeno producido por el craqueo de etano
- 25 820 hidrógeno producido por deshidrogenación de propano
- 830 hidrógeno producido por deshidrogenación de butano
- Aunque la invención se ha descrito en detalle a efectos de ilustración, se sobreentiende que dicho detalle es solamente para ese fin.
- 30 Cabe destacar además que la invención se refiere a todas las combinaciones posibles de características que se encuentran presentes en las reivindicaciones.
- Cabe destacar que el término "que comprende(n)" no excluye la presencia de otros elementos. Sin embargo, también se comprenderá que la descripción de un producto que comprende ciertos componentes también describe un producto que consiste en dichos componentes. De manera similar, también se comprenderá que la descripción de un proceso que comprende ciertas etapas también describe un proceso que consiste en dichas etapas.
- 35 La presente invención se describirá ahora en mayor detalle por los siguientes ejemplos no restrictivos.

Ejemplo comparativo 1

- Los datos experimentales según se proveen en la presente memoria se han obtenido por el modelado del diagrama de flujo en Aspen Plus. Las cinéticas de craqueo a vapor se ha tomado en cuenta rigurosamente (software para cálculos de pizarras de productos del craqueador a vapor). Las siguientes condiciones de la caldera del craqueador a vapor se han aplicado: calderas de etano y propano: temperatura de salida del serpentín (COT) = 845 °C y relación vapor-aceite = 0,37, calderas de C4 y calderas de líquido: COT = 820 °C y relación vapor-aceite = 0,37. Para el hidrocrqueo de alimentación, se ha usado un esquema de reacción que se basa en datos experimentales. Para la
- 40

5 apertura del anillo aromático seguida del hidrocrqueo de la gasolina se ha usado un esquema de reacción en el cual todos los compuestos multiaromáticos se han convertido en BTX y GLP y todos los compuestos nafténicos y parafínicos se han convertido en GLP. Las pizarras de productos de la deshidrogenación de propano y deshidrogenación de butano se han basado en datos de la bibliografía. El hidrocrqueador de residual se ha modelado según datos de la bibliografía.

10 En el Ejemplo comparativo 1, el petróleo crudo ligero árabe se destila en una unidad de destilación atmosférica. Todas las fracciones excepto el residual se craquean a vapor. Las fracciones enviadas al craqueador a vapor comprenden las fracciones de GLP, nafta, queroseno y gasóleo. El punto de corte para el residual es de 350 °C. La fracción total del crudo que se envía al craqueador a vapor asciende hasta un 50% en peso del crudo. En el craqueador a vapor las fracciones de crudo mencionadas anteriormente se craquean en las calderas. Los resultados se proporcionan en la tabla 1 tal como se proporciona más adelante en la presente memoria.

15 Los productos que proceden 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 alimentación de resina C9, destilado craqueado, aceite de negro de humo y residual). La cantidad total suma hasta un 100% del crudo total, ya que el residual también se tiene en cuenta. A partir de la pizarra de productos del petróleo crudo la eficacia del carbón se determina como:

(Peso de carbono total en los petroquímicos) / (Peso de carbono total en el crudo).

Para el Ejemplo comparativo, la eficacia del carbón es de un 38,0% en peso.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

20 El Ejemplo 1 es idéntico al Ejemplo comparativo excepto por lo siguiente:

25 Primero, la fracción de nafta de la destilación se convierte en una unidad FHC para producir BTX (producto) y GLP (intermedio). Dicho GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean a vapor. Además, el queroseno y fracciones de gasóleo (punto de corte 350 °C) se someten a la apertura del anillo aromático que funciona en condiciones de proceso para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la unidad de apertura del anillo aromático se trata además en una unidad GHC para producir BTX (producto) y GLP (intermedio). Dicho GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean a vapor.

La Tabla 1 tal como se proporciona más adelante en la presente memoria muestra la pizarra de productos total del craqueador a vapor (GLP, nafta y componentes ligeros craqueados) y de la unidad FHC y GHC (producto BTX) en % en peso del crudo total. La tabla también contiene la fracción residual atmosférica restante.

30 Para el Ejemplo 1, la eficacia del carbón es de un 42,3% en peso.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

El Ejemplo 2 es idéntico al Ejemplo 1 excepto por lo siguiente:

35 En primer lugar, el residual se mejora en un hidrocrqueador de residual para producir gases, destilado ligero y destilado medio. Los gases producidos por el hidrocrqueo del residual se craquean a vapor. El destilado ligero producido por hidrocrqueo del residual se alimenta a la unidad FHC para proporcionar BTX (producto) y GLP (intermedio). Este GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean a vapor. El destilado medio producido por hidrocrqueo del residual se somete a la apertura de anillo aromático que se opera en condiciones del proceso para mantener 1 anillo aromático. El efluente de la apertura de anillo aromático se trata adicionalmente en una unidad GHC para proporcionar BTX y GLP. Este GLP se separa en fracciones de etano, propano y butano que se craquean a vapor.

Además, la parte pesada del efluente de craqueador (alimentación de resina C9, destilado craqueado y aceite de negro de humo) se recicla al hidrocrqueador de residual. La conversión final en el hidrocrqueador de residual es cercana a la finalización (el paso del hidrocrqueador de residual es de 2% en peso del crudo).

45 La Tabla 1 según se provee en la presente memoria más abajo muestra la pizarra total de productos del petróleo crudo del craqueador a vapor (productos craqueados de ligeros, nafta y GLP) y de las unidades FHC y GHC (producto BTX) en % en peso del crudo total. La pizarra de productos también contiene el paso del hidrocrqueador (2% en peso del crudo).

Para el Ejemplo 2, la eficacia del carbono es 80,9% en peso.

Ejemplo 3

50 El Ejemplo 3 es idéntico al Ejemplo 2 salvo por lo siguiente:

ES 2 716 382 T3

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

5 La Tabla 1 según se provee en la presente memoria más abajo muestra la pizarra total de productos del craqueador a vapor (productos craqueados de ligeros, nafta y GLP) y de las unidades FHC y GHC (producto BTX) en % en peso del crudo total. La pizarra de productos también contiene el paso del hidrocraqueador (2% en peso del crudo).

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

Tabla 1.

	Ejemplo comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Petroquímicos (% en peso de 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%
Otros componentes (% en peso de crudo)				
hidrógeno	1%	1%	2%	4%
metano	7%	10%	19%	5%
Componentes pesados	56%	48%	0%	0%
Paso del hidrocraqueador de residual	0%	0%	2%	2%
Eficacia del carbono	38,0%	42,3%	80,9%	93,5%

REIVINDICACIONES

1. Proceso integrado para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprende destilación de petróleo crudo, hidrocrqueo y síntesis de olefinas, cuyo proceso comprende someter una alimentación de hidrocrqueador a hidrocrqueo para producir GLP y BTX y someter el GLP producido en el proceso a síntesis de olefinas, en donde dicha alimentación de hidrocrqueador comprende:
- 5 uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso; y
- destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería producidos en el proceso, cuyo proceso comprende:
- (a) someter petróleo crudo a la destilación de petróleo crudo para producir fracción de gases, nafta, queroseno, gasóleo y residual;
- 10 (b) someter el residual a la mejora del residual para producir GLP, destilado ligero y destilado medio;
- (c) someter el destilado medio producido por la mejora del residual y uno o más seleccionados del grupo que consiste en queroseno y gasóleo a la apertura del anillo aromático para producir GLP y destilado ligero;
- (d) someter el destilado ligero producido por la mejora del residual, el destilado ligero producido por la apertura del anillo aromático y nafta a hidrocrqueo para producir GLP y BTX; y
- 15 (e) someter el GLP producido en el proceso integrado a separación de gas para separar diferentes compuestos en corrientes separadas, comprendiendo dichas corrientes etano, propano y butanos; y
- (f) someter dichas corrientes a síntesis de olefinas, en donde dicha síntesis de olefinas comprende pirólisis de etano, deshidrogenación de propano y deshidrogenación de butano o un proceso de deshidrogenación de propano/butano combinados.
- 20 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la mejora del residual es el hidrocrqueo de residual.
3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde al menos 50% en peso de la nafta, queroseno y gasóleo combinados producidos por la destilación de petróleo crudo en el proceso se somete a hidrocrqueo.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que además comprende someter la nafta a un primer proceso 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 proceso de hidrocrqueo para producir GLP y BTX.
- 25 5. Instalación de proceso para convertir petróleo crudo en productos petroquímicos que comprenden
- una unidad de destilación de crudo (10) que comprende una entrada para petróleo crudo (100) y una o más salidas para: fracción de gases (230), nafta (311), uno o más de queroseno y gasóleo (330) y residual (400); y
- 30 una unidad de mejora de residual (40) que comprende una entrada para residual (400) y un destilado pesado derivado de la unidad de refinería (401) y una salida para GLP producido por la mejora de residual (223), una salida para destilado ligero producido por la mejora de residual (323) y una salida para destilado medio producido por la mejora de residual (333);
- un hidrocrqueador (20) que comprende una entrada para una alimentación del hidrocrqueador (301), una salida para GLP (210) y una salida para BTX (600); y
- 35 una unidad para síntesis de olefinas (30) que comprende una entrada para GLP producido por la instalación de proceso petroquímico integrado (200) y una salida para olefinas (500),
- en donde dicha alimentación del hidrocrqueador comprende:
- uno o más de nafta, queroseno y gasóleo producidos por la unidad de destilación de petróleo crudo (10); y
- 40 destilado ligero derivado de la unidad de refinería y/o destilado medio derivado de la unidad de refinería produjeron la instalación de proceso petroquímico integrado,
- en donde el hidrocrqueador comprende además:
- una unidad de apertura de anillo aromático (22) que comprende una entrada para uno o más seleccionados del grupo compuesto por queroseno y gasóleo (330) y destilado medio derivado de la unidad de refinería (331) y una salida para GLP producido por la apertura de anillo aromático (222) y una salida para destilado ligero producido por la apertura de anillo aromático (322),
- 45 que comprende además

ES 2 716 382 T3

una unidad de separación de gases (50) que comprende una entrada para gases producidos en el proceso integrado (200), una salida para etano (240), una salida para propano (250) y una salida para butano (260);

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

5 una unidad de deshidrogenación de propano (32) que comprende una entrada para propano (250) y una salida para propileno (520);

una unidad de deshidrogenación de butano (33) que comprende una entrada para butano (260) y una salida para butilenos (530);

una unidad de deshidrogenación de propano/butano combinados que comprende una entrada para una mezcla de propano y butano y una salida para propileno y butilenos.

10 6. La instalación de proceso según la reivindicación 5, que comprende dos hidrocraqueadores separados, en donde el primer hidrocraqueador (23) comprende una entrada para nafta (311) y una salida para GLP producido por el primer hidrocraqueador (212) y una salida para BTX (600); y el segundo hidrocraqueador (24) comprende una entrada para al menos una porción del destilado ligero derivado de la unidad de refinería (325) y una salida para GLP producido por el segundo hidrocraqueador (213) y una salida para BTX (600).

15

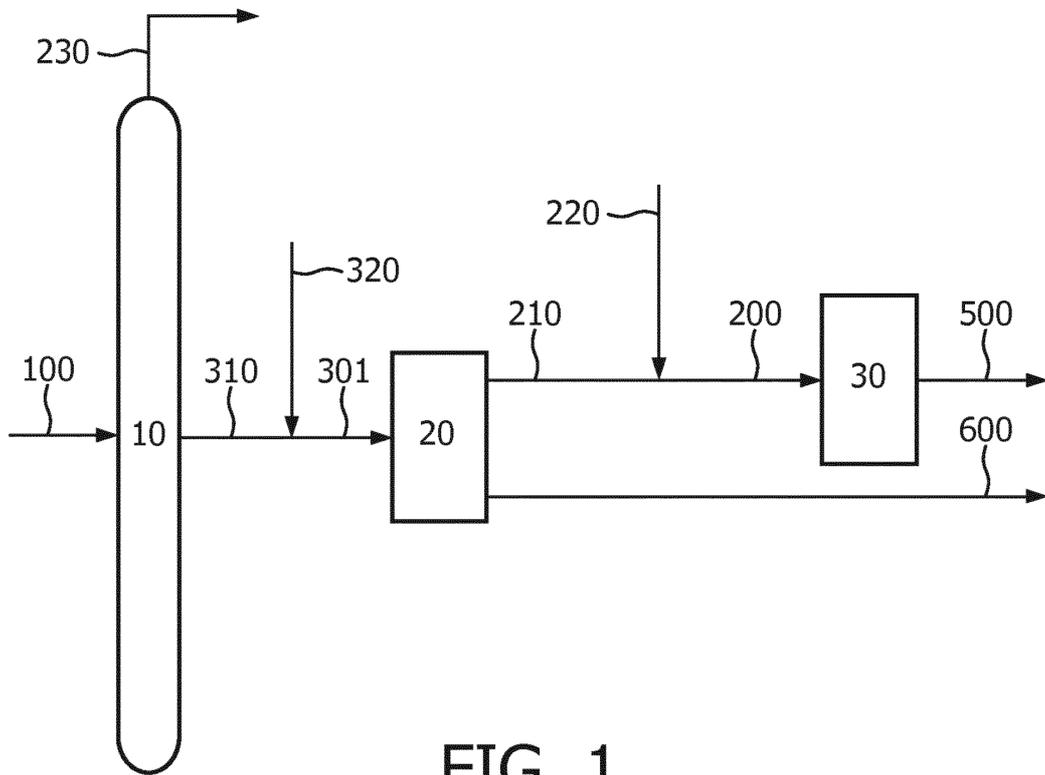


FIG. 1

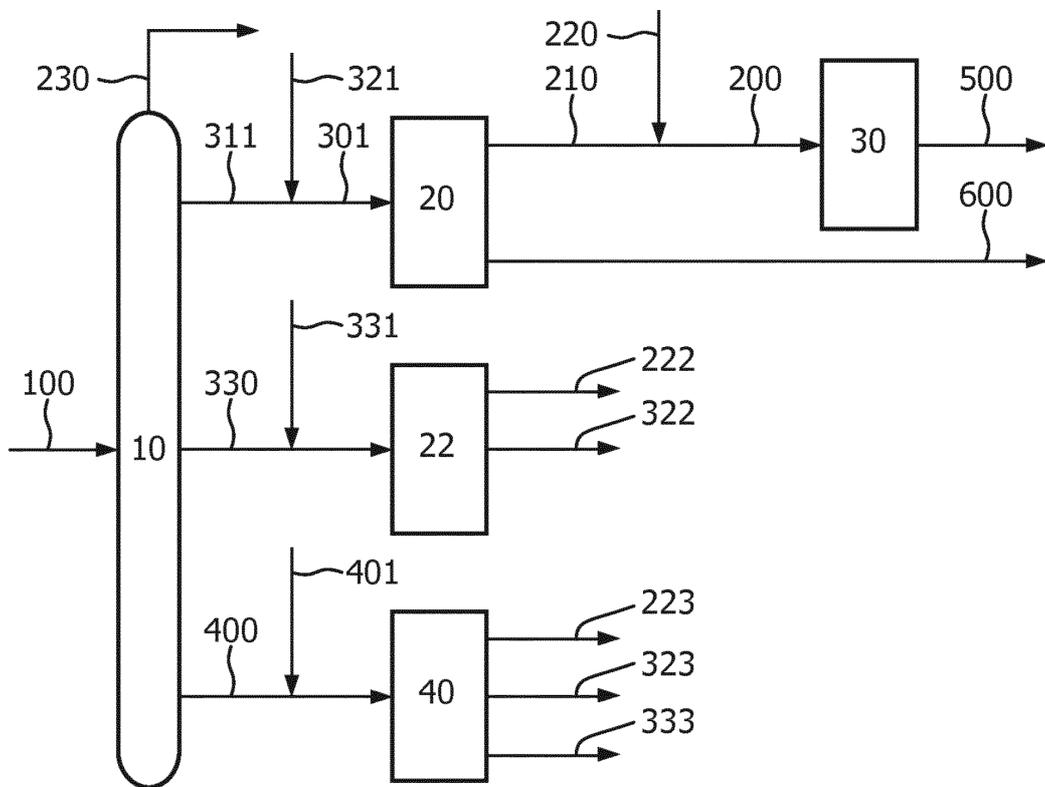


FIG. 2

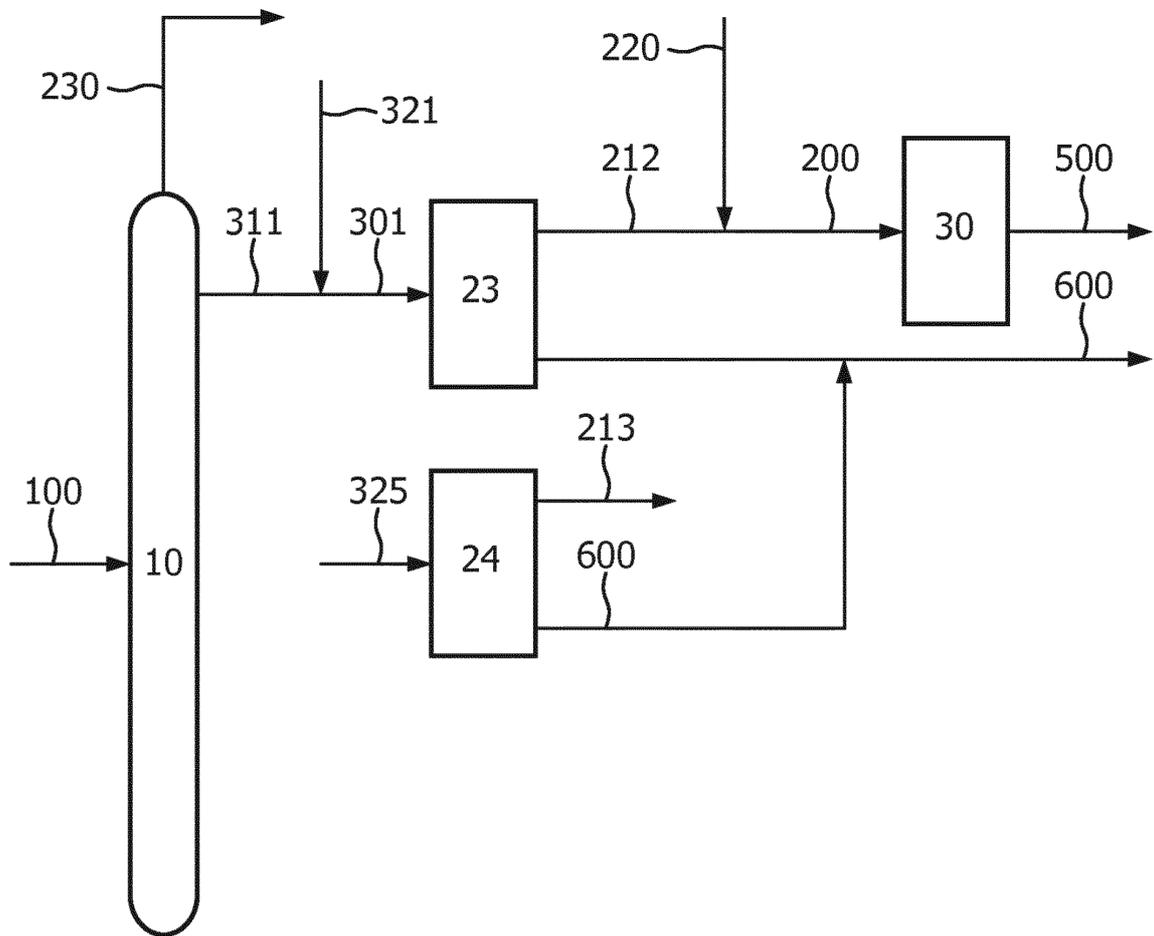


FIG. 3

