



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 792**

51 Int. Cl.:
C10G 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03712222 .3**

86 Fecha de presentación : **09.01.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1463789**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54 Título: **Craqueo al vapor de gasolina de FCC.**

30 Prioridad: **10.01.2002 FR 02 00244**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es:
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE
Total France**

72 Inventor/es: **Bouvar, François;
Duchesnes, Robert y
Gutle, Claude**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 266 792 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).

ES 2 266 792 T3

DESCRIPCIÓN

Craqueo al vapor de gasolina de FCC.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el craqueo a vapor de nafta, una composición de hidrocarburos apropiada para el craqueo a vapor, un procedimiento para controlar un craqueador a vapor, un sistema para controlar un craqueador a vapor y un procedimiento para tratar una carga de gasolina con azufre.

10 La industria petroquímica exige monómeros (en inglés, "Building Blocks") constituidos, por ejemplo, por olefinas, diolefinas y aromáticos. En Europa, las olefinas se obtienen principalmente por craqueo a vapor de cargas obtenidas de las refinerías. Las cargas disponibles son principalmente cargas de nafta que incluyen las parafinas, las isoparafinas y las aromáticas. Una carga de nafta utilizable en el craqueo a vapor es conocida en la técnica como la que comprende una fracción de petróleo cuyos constituyentes más ligeros comportan cinco átomos de carbono y que presenta un punto de ebullición final de aproximadamente 200°C, comprendiendo la nafta unos constituyentes de un alto índice de carbono que presentan un punto de ebullición de al menos 200°C. El craqueo a vapor de nafta da olefinas ligeras como el etileno y el propileno, y diolefinas como el butadieno, así como gasolinas que contienen aromáticos.

15 Cuando una nafta típica es sometida a un craqueo a vapor, el producto craqueado presenta típicamente la siguiente composición (en % en peso) a la salida del horno:

	<u>% en peso</u> (aproximativo)
25	Hidrógeno 1,0
	Metano 16,0
	Acetileno 0,2
	Etileno 22,0
30	Etano 5,0
	Metilacetileno, Propadieno 0,3
	Propileno 14,0
	Propano 0,5
35	Butadieno 4,0
	C4 5,0
	C5 4,0
	Benceno 9,0
	Tolueno 5,0
40	Gasolina no aromática 2,0
	Gasolina aromática 6,0
	Fuel 6,0
45	Total 100,0

Las fracciones más interesantes, en el producto craqueado, son las olefinas ligeras, a saber, el etileno y el propileno. Su rendimiento está directamente relacionado con la presencia de parafinas en la carga. Cuando se presentan parafinas en cadenas lineales, se favorece la formación de etileno. Cuando se presentan isoparafinas, se favorece la formación de propileno. El rendimiento relativo en propileno se expresa como la relación en peso del propileno en relación con el etileno y está comprendido típicamente entre 0,5 y 0,75.

55 Recientemente, debido al aumento de las necesidades de olefinas, el suministro de la carga de partida de nafta parafínica, en una fábrica petroquímica alimentada desde una refinería, ha experimentado una tendencia a ser algo limitado.

60 El documento DE-A-3708332 describe un procedimiento de craqueo térmico de etileno en un craqueador a vapor, donde el etileno se mezcla con la nafta de manera que prepara una carga compuesta esencialmente de nafta y de 10 a 80% en peso de etileno, conteniendo opcionalmente, además de la nafta, fracciones que van hasta el gasoil (temperatura de ebullición hasta 350°C) y/o subproductos reciclados de una fábrica petroquímica que pueden llegar hasta un 50% de la nafta. Este procedimiento presenta el inconveniente de que exige cantidades relativamente importantes de etileno (al menos 10%) en las materias primas y que a continuación los rendimientos en etileno (en relación con el etileno introducido en la carga) y en propileno no son particularmente elevados.

65 El documento US-A-3786110 describe un procedimiento de producción de hidrocarburos insaturados obtenidos por pirólisis, donde las fracciones indeseables son reducidas por la adición a los productos de la pirólisis de un inhibidor de polimerización que contiene hidrocarburos asfálticos.

ES 2 266 792 T3

Es por tanto necesario, en la técnica, un procedimiento para el craqueo a vapor de nafta capaz de suministrar un rendimiento comercialmente aceptable de olefinas, en particular de olefinas ligeras como el etileno y el propileno, reduciendo al mismo tiempo la cantidad de materia de partida de nafta parafínica requerida.

5 Las refinerías producen una amplia gama de productos. Algunos de ellos pueden, en función de las exigencias técnicas de los mercados locales y de otras consideraciones comerciales, presentar un valor comercial débil y son en consecuencia considerados como “excedentes”. Actualmente se considera que productos como las gasolinas y ciertos hidrocarburos gaseosos se obtienen en cantidades demasiado grandes. Aunque productos de este tipo pueden ser utilizados en ciertos procedimientos petroquímicos, no se utilizan comúnmente en las operaciones de craqueo a vapor, dado que, para los productos líquidos, no tienen la cantidad de parafinas requerida.

15 El etano y el propano son utilizados como cargas para craqueo a vapor, en particular en Estados Unidos, donde el gas natural, del cual se extraen, es abundante. Estas parafinas generan una gran cantidad de etileno (superior al 50%), cuando son craqueadas a vapor, lo cual lleva a tratar estas cargas en unidades específicamente dimensionadas para este tipo de cargas. Algunos gases hidrocarbonados de refinería, como los gases de FCC, contienen cantidades sustanciales de parafinas (etano y propano) y de olefinas (etileno, propileno). Sin embargo, cuando son craqueadas a vapor como tales, tienen tendencia a generar efluentes gaseosos craqueados que presentan una composición que es diferente a la de los efluentes de craqueo a vapor de nafta normal. Esto supone un problema, dado que genera un desequilibrio en la sección, en dirección inferior (en particular, las columnas de destilación) de un craqueador a vapor que craquea la nafta.

20 El butano y el propano son igualmente utilizados, ya sea solos o mezclados con la nafta, como cargas de craqueadores a vapor. Cuando se intenta utilizarlos exclusivamente, el problema del desequilibrio en la sección inferior de un craqueador a vapor de la nafta se manifiesta igualmente. Según las disponibilidades de la refinería o del mercado, estos gases licuados pueden existir en exceso y en consecuencia es interesante utilizarlos como una carga de un craqueador a vapor.

30 El documento DE-A-3708332, ya citado, no aborda el problema técnico que consiste en producir un efluente cuya composición corresponde a la producida por el craqueo a vapor de una nafta. En los ejemplos del documento DE-A-3708332, cuando se añade el etileno (sólo) a la nafta, la composición del efluente, particularmente en lo relativo al etileno y al propileno, se ve sustancialmente alterada en relación con el craqueo de la nafta sola en las mismas condiciones, lo cual puede conducir a reducir sensiblemente la capacidad de la unidad de craqueo a vapor.

35 Un procedimiento petroquímico que aporta un mayor valor económico a los productos de refinado “excedentes”, como las gasolinas y los hidrocarburos gaseosos, es igualmente necesario para la técnica.

La invención tiene por objetivo satisfacer al menos parcialmente estas necesidades.

40 Con este fin, la invención propone un procedimiento para el craqueo a vapor de nafta, comprendiendo este procedimiento el paso por un craqueador a vapor, en presencia de vapor, de una carga de hidrocarburos, que comprende una parte de una nafta parafínica modificada por la adición de la combinación de un primer componente, que comprende una parte de gasolina, y de un segundo componente, que comprende una parte de al menos un gas de refinería hidrocarbonado, y de una carga rica en parafinas que comprende al menos una parafina seleccionada a partir del propano y del butano o una mezcla de ambos.

45 La invención propone igualmente una composición de hidrocarburos apropiada para el craqueo a vapor, que comprende una parte de una nafta parafínica, modificada por la adición de la combinación de un primer componente, que comprende una parte de gasolina, y de un segundo componente, que comprende una parte de al menos un gas de refinería hidrocarbonado, y de una carga rica en parafinas que comprende al menos una parafina seleccionada a partir del propano y del butano o una mezcla de ambos.

50 La invención propone además un procedimiento para controlar un craqueador a vapor, comprendiendo este procedimiento el suministro a un craqueador a vapor de vapor y de una carga de hidrocarburos que comprende una parte de una nafta parafínica, modificada por la adición de la combinación de un primer componente, que comprende una parte de gasolina, y de un segundo componente, que comprende una parte de al menos un gas de refinería hidrocarbonado, y de una carga rica en parafinas que comprende al menos una parafina seleccionada a partir del propano y del butano o una mezcla de ambos, y lo controla de manera continua unos aportes de nafta parafínica, del segundo componente y de la gasolina en la carga, con el fin de dar al efluente una composición objetivo deseada.

60 La invención propone igualmente un procedimiento para tratar una carga de gasolina con azufre, comprendiendo este procedimiento las fases siguientes: combinar una carga de gasolina con azufre con una carga de nafta para suministrar una carga híbrida; hacer pasar la carga híbrida por un craqueador a vapor, en presencia de vapor, para producir un efluente, conteniendo el efluente al menos olefinas ligeras, comprendiendo las olefinas ligeras al menos una de las olefinas en C2 a C4, y de los hidrocarburos en C5+; y separar del efluente una primera fracción que está prácticamente exenta de azufre y comprende las olefinas ligeras, y una segunda fracción que contiene azufre y comprende los hidrocarburos en C5+.

65 La invención se basa en el descubrimiento sorprendente por parte de la Solicitante de que, seleccionando ciertas cantidades y calidades de estas gasolinas y de estos hidrocarburos gaseosos y utilizándolos como cargas en combina-

ES 2 266 792 T3

ción con la nafta, es posible craquear a vapor la carga híbrida para producir así una composición para el producto craqueado (denominado en la técnica “paleta de productos”) que es muy similar a una paleta de productos resultante de un craqueo a vapor, en unas condiciones similares, de una carga de nafta parafínica solamente. La composición del efluente producido según la invención está comprendida en un intervalo de $\pm 20\%$ en peso y, preferentemente, $\pm 10\%$ en peso, para cada componente, en relación con la del efluente, cuando dicho efluente es una nafta parafínica no modificada.

En realidad, por consiguiente, una parte de la carga de nafta parafínica es, según la invención, reemplazada por una combinación de una carga de gasolina y de una carga de gas de refinería hidrocarbonada y/o de una carga de butano o de propano o una mezcla de ambos.

Esto ofrece las ventajas combinadas de (a) reducir la cantidad de cargas de nafta parafínica necesaria para el procedimiento de craqueo a vapor y (b) utilizar los productos hidrocarbonados gaseosos y de gasolina “excedentes” en el procedimiento de craqueo a vapor, para producir productos económicamente benéficos y útiles, a saber, olefinas ligeras, aportando tan sólo algunas modificaciones menores a la unidad de craqueo a vapor, dado que el balance global de materias sólo se modifica ligeramente.

A continuación se describirán unas formas de realización de la invención, únicamente a título de ejemplo, con referencia al dibujo adjunto, en el cual:

La Figura 1 muestra de manera esquemática una unidad para el craqueo a vapor de cargas que contienen nafta según una forma de realización de la invención.

Según la invención, un procedimiento para el craqueo a vapor de nafta utiliza una carga de una composición de hidrocarburos, que comprende una parte de una nafta parafínica, modificada por una parte de una gasolina en combinación con una parte de un gas de refinería hidrocarbonado y/o una parte de butano o de propano o una mezcla de ambos.

La nafta parafínica que se utiliza en el procedimiento de la invención comprende de 10 a 60% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 35% en peso de naftenos, de 0 a 1% en peso de olefinas y de 0 a 20% en peso de aromáticos. Una nafta parafínica típica que se utiliza en el procedimiento de la invención comprende aproximadamente 31% en peso de n-parafinas, 35% en peso de isoparafinas (dando una proporción parafínica total de 66% en peso), 26% en peso de naftenos, 0% en peso de olefinas (típicamente 0,05% en peso de olefinas) y 8% en peso de aromáticos.

Según la invención, esta carga de nafta parafínica de partida es modificada por la adición a dicha carga de una gasolina y de un gas de refinería hidrocarbonado y/o de butano o de propano o una mezcla de ambos.

La gasolina es preferentemente una fracción procedente de una unidad de FCC (“fluidised-bed catalytic cracking” o craqueo catalítico en lecho fluidificado) de una refinería de petróleo (denominada aquí gasolina de FCC), que, ventajosamente, no ha sido sometida a un tratamiento de hidrogenación (designado en la técnica como “hidrorrefinado”), que aumenta la proporción de parafinas de la gasolina hidrogenando las funciones insaturadas (como las presentes en las olefinas y las diolefinas) de la gasolina. La ventaja de utilizar una gasolina FCC no hidrorrefinada es que al evitar un proceso de hidrogenación, se reducen los costes de producción, suprimiendo o reduciendo la utilización del hidrógeno y evitando la necesidad de una capacidad de hidrorrefinado suplementaria.

La gasolina de FCC es una fracción o una mezcla de fracciones de la unidad de FCC que presenta típicamente un intervalo de destilación comprendido entre 30 y 160°C, preferentemente una fracción o una mezcla de fracciones que alcanzan la ebullición en el intervalo comprendido entre 30 y 65°C, 65 a 105°C y 105 a 145°C. La elección de la gasolina de FCC particular o de la mezcla de la gasolina utilizada puede estar determinada en función de las exigencias en todo momento por las diversas fracciones producidas por la refinería. Por ejemplo, algunas fracciones de gasolina presentan un déficit de octano y podrían estar mejor valoradas en un craqueador a vapor en lugar de tener que aumentar el índice de octano en la refinería. Además, la gasolina de FCC utilizada puede presentar una proporción de azufre que sería demasiado elevada para gasolinas que se utilizan en el sector automóvil y que exigiría un tratamiento de desulfuración por el hidrógeno, que es costoso, dado que consume hidrógeno y necesita la capacidad correspondiente para una unidad de desulfuración.

Se prefiere utilizar una gasolina de FCC no hidrorrefinada dado que, en la refinería, donde existe una necesidad de gasolina hidrorrefinada para otros usos, esto puede provocar tapones en el tratamiento por la unidad de hidrorrefinado. Al reducir la cantidad de gasolina no hidrorrefinada presente en la refinería, a saber, consumiendo la gasolina no hidrorrefinada en el procedimiento de craqueo a vapor de la invención, ello puede destaponar los aparatos y las unidades de hidrorrefinado, mejorando por esto la gestión de los flujos en la refinería, e igualmente reduciendo las necesidades de hidrógeno.

Típicamente, la gasolina de FCC no hidrorrefinada comprende de 0 a 30% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 80% en peso de naftenos, de 5 a 80% en peso de olefinas y de 0 a 60% en peso de aromáticos. Más típicamente, la gasolina de FCC no hidrorrefinada comprende aproximadamente 3,2% en peso de n-parafinas, 19,2% en peso de isoparafinas (dando una proporción total de 22,4% en peso), 18% en peso de naftenos, 30% en peso de olefinas y 29,7% en peso de aromáticos.

ES 2 266 792 T3

Si, no obstante, se utilizase una gasolina de FCC hidrorrefinada, sería necesaria una cantidad sustancial de hidrógeno para hidrogenarla y la composición hidrorrefinada sería similar a una nafta típica utilizada para el craqueo a vapor.

5 En lo relativo al gas de refinería hidrocarbonado que es añadido, en combinación con la gasolina de FCC y/o el butano o el propano o una mezcla de ambos, a la nafta parafínica, para producir una carga híbrida para el craqueo a vapor, este gas hidrocarbonado es rico en hidrocarburos en C₂ y C₃, en particular en parafinas (etano y propano) y en olefinas (etileno y propileno). Preferiblemente, el gas de refinería presenta los siguientes intervalos de composición: 0 a 5% en peso de hidrógeno, 0 a 40% en peso de metano, 0 a 50% en peso de etileno, 0 a 80% en peso de etano, 0 a 10 50% en peso de propileno, 0 a 80% en peso de propano y 0 a 30% en peso de butano. Una composición típica de un gas de refinería de este tipo es, aproximadamente, 1% en peso de hidrógeno, 2% en peso de nitrógeno, 0,5% en peso de monóxido de carbono, 0% en peso de dióxido de carbono, 10% en peso de metano, 15% en peso de etileno, 32% en peso de etano, 13% en peso de propileno, 14% en peso de propano, 2% en peso de isobutano, 4% en peso de n-butano, 3% en peso de buteno, 2% en peso de n-pentano, y 1,5% en peso de n-hexano.

15 En lo relativo al butano y/o el propano o la mezcla de ambos que es añadida a la nafta parafínica, combinada con la gasolina FCC y opcionalmente con el gas de refinería, para producir una carga híbrida para el craqueo a vapor, este butano y/o este propano o la mezcla de ambos pueden contener compuestos olefínicos como butenos y/o propileno, o compuestos saturados como butanos (normal y/o iso) y/o propano. Preferiblemente, el butano y/o el propano o la 20 mezcla de ambos contienen más de 50% en peso de compuestos saturados para maximizar la producción de olefinas ligeras como etileno y propileno. El butano y el propano son preferentemente n-butano y n-propano.

Según el procedimiento de la invención, las partes de nafta, de gas de refinería, de butano o de propano o una 25 mezcla de ambos, y de gasolina se combinan para formar una carga híbrida, que se somete a continuación al craqueo a vapor. Preferentemente, la carga híbrida comprende de 5 a 95% en peso de nafta, de 5 a 95% en peso de una mezcla de gas de refinería, de butano o de propano o una mezcla de ambos, y de gasolina. Típicamente, la mezcla de gas de refinería, de butano o de propano o una mezcla de ambos y de gasolina que se añade a la nafta comprende hasta 60% en peso de gas de refinería y/o de butano o de propano o una mezcla de ambos, y al menos 40% en peso de gasolina, más típicamente hasta el 50% en peso de gas de refinería y/o de butano o de propano o una mezcla de ambos, y hasta 30 50% en peso de gasolina. De manera preferente, la nafta híbrida comprende 80% en peso de nafta, 7% en peso de gas de refinería y/o de butano o de propano o una mezcla de ambos, y 13% en peso de gasolina de FCC no hidrorrefinada.

La carga híbrida de nafta, de gasolina, de gas de refinería y/o de butano o de propano o una mezcla de ambos es 35 sometida típicamente a un craqueo a vapor en condiciones similares a las conocidas en la técnica, a saber, una temperatura entre los 780 y 880°C, de preferencia entre 800 y 850°C. La cantidad de vapor puede igualmente llegar a intervalos conocidos en la técnica, típicamente entre 25 y 60% en peso sobre la base del peso de la carga de hidrocarburos.

En referencia a la Figura 1 del dibujo adjunto, la sección caliente de una unidad de craqueo a vapor que se utiliza 40 en el procedimiento de la invención está representada de manera esquemática. La unidad de craqueo a vapor, indicada generalmente por 2, comprende un conjunto de calentamiento constituido por cuatro hornos 4, que está provisto de serpentines 6 que constan de una primera entrada 8 para la carga de hidrocarburos por craquear y una segunda entrada 10 para el vapor. Un conducto de salida 12 del conjunto de calentamiento está conectado a una columna de fraccionamiento primario 14. La columna de fraccionamiento primario 14 comprende un reflujo de gasolina en cabeza 15 y unas salidas para los diversos productos fraccionados, incluida una salida superior 16 para los hidrocarburos 45 ligeros y una salida inferior 18 para los hidrocarburos pesados, que pueden ser enviados a 19 tras el enfriamiento en el conducto 12 para controlar su temperatura o trasegados a 17 bajo la forma de productos pesados denominados aceite de pirólisis.

En esta descripción simplificada y en la presentación de los ejemplos que siguen, se consideran únicamente las 50 cargas que vienen del exterior del craqueador a vapor, comúnmente denominadas cargas frescas, y no los eventuales reciclos de productos procedentes del craqueador de vapor en sí, como el etano con frecuencia recraqueado hasta la extinción.

Si se desea, la carga híbrida en su totalidad de la nafta, del gas de refinería, y/o del butano o del propano o 55 de la mezcla de ambos y de la gasolina puede ser alimentada por la entrada común 8 de hidrocarburos o, a modo de variante, los cuatro componentes de nafta, de gasolina de FCC, de gas de refinería y/o de butano o de propano o de mezcla de ambos pueden ser craqueados por separado en serpentines tubulares específicos. En una forma de realización particular, la nafta y la gasolina de FCC, por una parte, el butano y/o el propano o una mezcla de ambos, y el gas de refinería, por otra parte, son craqueados por separado. La razón de esto es que la nafta y la gasolina de 60 FCC son típicamente craqueados a temperaturas próximas unas de otras, típicamente en el intervalo de 750 a 850°C, mientras que el butano, el propano y los gases de refinería que contienen etano y propano deben ser craqueados a temperaturas superiores, típicamente en el intervalo de 800 a 900°C. Los dos efluentes pueden ser combinados a la salida del conjunto de calentamiento delante de la columna de fraccionamiento primario.

65 El procedimiento de la invención puede funcionar de manera continua y ofrece la ventaja de eliminar la gasolina excedente de la refinería y de reducir igualmente la necesidad en la refinería para un procedimiento de desulfuración. La gasolina contiene azufre y, tras el procedimiento de craqueo a vapor, en el que la gasolina suministra una parte de la carga híbrida, las olefinas ligeras más interesantes en el efluente están exentas de azufre, mientras que el azufre

ES 2 266 792 T3

permanece concentrado en la parte C5+ de la corriente de efluente. En consecuencia, la utilización de la gasolina como parte de una carga para ser craqueada a vapor para producir olefinas más ligeras provoca una desulfuración parcial de la parte de gasolina de la carga, dado que el azufre está concentrado en la fracción del número de carbono más elevado y comercialmente menos interesante del efluente, a saber, la corriente C5+.

5 De manera correspondiente, según otro aspecto, la invención propone un procedimiento para tratar una carga de gasolina con azufre, comprendiendo el procedimiento las siguientes fases: combinar una carga de gasolina con azufre con una carga de nafta para suministrar una carga híbrida; hacer pasar la carga híbrida por un craqueador a vapor, en presencia de vapor, para producir un efluente, conteniendo el efluente al menos olefinas ligeras, comprendiendo las olefinas ligeras al menos una de las olefinas en C2 a C4, e hidrocarburos en C5+; y separar del efluente una primera fracción que está prácticamente exenta de azufre e incluye las olefinas ligeras, y una segunda fracción que contiene azufre e incluye los hidrocarburos en C5+. De esta forma, el azufre es redistribuido en la fracción del número de carbono más elevado, produciendo una fracción olefínica del número de carbono menor exento de azufre, lo cual constituye una forma eficaz de desulfurar parcialmente la carga de gasolina.

15 Además, el procedimiento ofrece la ventaja de que el tratamiento de craqueo a vapor deshidrogena al menos parcialmente el etano presente en el gas de refinería, siendo la deshidrogenación efectuada a una temperatura lo suficientemente elevada como para producir eficazmente etileno.

20 La invención ofrece igualmente la ventaja de que al añadir a la carga de nafta, que no contiene o solamente contiene una densidad débil de olefinas, una gasolina no hidrorrefinada, que contiene una cantidad relativamente elevada de olefinas, típicamente de 5 a 80% en peso de olefinas, la carga híbrida para el craqueo a vapor presenta una proporción global superior de olefinas, en comparación con la única nafta, y esto se traduce en un gasto energético menor para la producción de olefinas ligeras (es decir, de etileno y de propileno) a partir de esta carga, en comparación con el craqueo a vapor de parafinas o cargas parafínicas en olefinas ligeras de este tipo.

30 Según otro aspecto de la invención, se utiliza un programa informático, utilizando una programación lineal o no lineal, de manera continua para controlar las condiciones de craqueo a vapor, en particular para controlar las partes de la nafta parafínica, del gas de refinería, del butano y/o del propano o de la mezcla de ambos y de la gasolina FCC en la carga, con el objetivo de que el efluente presente la composición objetivo deseada. Por ejemplo, la composición objetivo puede tener casi la misma composición de efluente para los constituyentes importantes, es decir, $\pm 20\%$ en peso, preferentemente $\pm 10\%$ en peso en relación con la de la carga no modificada. El programa informático puede igualmente controlar el envío del gas de refinería y/o controlar las cantidades de gasolina de FCC y/o de butano o de propano o de mezcla de ambos, retomados de la refinería, por expedición por ejemplo de las cantidades excedentes hacia los depósitos de almacenaje.

35 La invención va a ser descrita a continuación de forma más detallada con referencia a los dos ejemplos que siguen:

Ejemplo 1

40 En este ejemplo, una carga híbrida que comprende 80% en peso de nafta y 20% de una mezcla de gas de refinería y de gasolina de FCC no hidrorrefinada, según una relación en peso de un tercio de gas y dos tercios de gasolina, ha sido sometida a un craqueo a vapor.

45 La nafta presenta la siguiente composición de partida aproximada:

- 31% en peso de n-parafinas,
- 35% en peso de isoparafinas (dando una proporción de parafina total de 66% en peso),
- 50 - 26% en peso de naftenos,
- 0,05% en peso de olefinas,
- 55 - 0% en peso de diolefinas,
- 8% en peso de aromáticos.

60 El gas de refinería presenta la siguiente composición de partida aproximada:

- 1% en peso de hidrógeno,
- 2% en peso de nitrógeno,
- 65 - 0,5% en peso de monóxido de carbono,
- 0% en peso de dióxido de carbono,

ES 2 266 792 T3

- 10% en peso de metano,
- 15% en peso de etileno,
- 5 - 32% en peso de etano,
- 13% en peso de propileno,
- 14% en peso de propano,
- 10 - 2% en peso de isobutano,
- 4% en peso de n-butano,
- 15 - 3% en peso de buteno,
- 2% en peso de n-pentano,
- y 1,5% en peso de n-hexano.
- 20

La gasolina de FCC no hidrorrefinada presenta la siguiente composición de partida aproximada:

- 3% en peso de n-parafinas,
- 25 - 19% en peso de isoparafinas (dando una proporción de parafina total de 22% en peso),
- 18% en peso de naftenos,
- 30% en peso de olefinas,
- 30 - 30% en peso de aromáticos.

Tras el craqueo a vapor, el efluente global del conjunto de los hornos a la salida 12 sin reciclo natural eventual del etano producido por el craqueador a vapor presenta la composición indicada en la Tabla 1.

35

TABLA 1

Composición del efluente del Ejemplo 1

40

% en peso

(aproximado)

45

	H ₂	0,9
	Metano	16,0
	Acetileno	0,2
	Etileno	22,0
	Etano	5,3
50	Metilacetileno Propadieno	0,3
	Propano	0,6
	Propileno	12,5
	Butadieno	3,4
55	C4	4,4
	C5	3,8
	Benceno	8,9
	Tolueno	6,3
60	Gasolina no aromática	2,0
	Gasolina aromática	6,9
	Fuel	6,5

65

Por contraste, cuando el 100% de la misma nafta era sometida a un craqueo a vapor en las mismas condiciones, el efluente resultante tenía la composición indicada en la Tabla 2.

ES 2 266 792 T3

TABLA 2

	Nafta	Gas de refinería	Gasolina de FCC no hidrorrefinada
5	Hidrógeno	0,8	2,6
	Metano	15,2	27,4
	Acetileno	0,2	0,2
10	Etileno	21,8	43,5
	Etano	5,0	12,5
	MAPD	0,4	0,1
	Propileno	14,2	2,7
15	Propano	0,6	0,5
	Butadieno	3,7	1,7
	C4	5,1	0,4
	C5	4,3	0,6
20	Benceno	9,1	3,8
	Tolueno	5,4	0,5
	Gasolina no aromática	2,4	0,1
	Gasolina aromática	5,8	1,4
25	Fuel	6,0	2,0
			12,3

Se puede observar que el efluente resultante del craqueo a vapor de la combinación de las tres cargas de nafta parafínica, de gas de refinería y de gasolina de FCC no hidrorrefinada, es muy similar al efluente resultante del craqueo a vapor de la única nafta parafínica correspondiente.

Así, la composición del efluente de la carga híbrida del Ejemplo 1 es semejante ($\pm 10\%$ en peso para cada constituyente) a la de la única nafta, pero una parte de la nafta ha sido remplazada por la adición del gas de refinería y de la gasolina de FCC por las razones y con las ventajas arriba indicadas. Se puede observar que se obtienen rendimientos de etileno y de propileno elevados siguiendo el procedimiento de la invención, semejantes a los que pueden ser obtenidos simplemente por craqueo a vapor de nafta parafínica.

La Tabla 2 muestra igualmente, por contraste, las composiciones de los efluentes obtenidos por craqueo a vapor del único gas de refinería y, por separado, de la única gasolina de FCC. Se puede observar que el craqueo a vapor de la gasolina de FCC no hidrorrefinada produce un débil rendimiento de etileno y de propileno y que el craqueo a vapor del gas de refinería produce un alto rendimiento de etileno, pero un débil rendimiento de propileno. No obstante, cuando las tres cargas de nafta, de gas de refinería y de gasolina de FCC no hidrorrefinada, se combinan, la composición del efluente es muy similar a la de una nafta normal.

Ejemplo 2

En este ejemplo, una carga híbrida que comprende 60% en peso de nafta y 40% en peso de una mezcla de butano y de gasolina de FCC no hidrorrefinada, según una relación en peso de mitad de gas y mitad de gasolina, ha sido sometida a un craqueo a vapor.

La nafta presenta la misma composición de partida que en el ejemplo precedente.

El butano es en este ejemplo butano normal puro, como puede ser el producido a la salida de una unidad de alquilación en refinería.

La gasolina de FCC no hidrorrefinada presenta la misma composición de partida que en el ejemplo precedente.

Tras el craqueo a vapor, el efluente global del conjunto de hornos a la salida 12 sin reciclo eventual del etano producido por el craqueador a vapor presenta la composición indicada en la Tabla 3.

ES 2 266 792 T3

TABLA 3
Composición del efluente del Ejemplo 2

		% en peso
		(aproximado)
5		
10	H ₂	0,8
	Metano	15,4
	Acetileno	0,2
	Etileno	21,9
	Etano	4,8
15	Metilacetileno Propadieno	0,4
	Propileno	14,1
	Propano	0,5
	Butadieno	3,2
20	C4	5,9
	C5	3,7
	Benceno	7,7
	Tolueno	6,3
25	Gasolina no aromática	2,1
	Gasolina aromática	6,9
	Fuel	6,1

30 Por contraste, cuando el 100% de la misma nafta era sometida a un craqueo a vapor en las mismas condiciones, el efluente resultante tenía la composición indicada en la Tabla 2 y recordada en la Tabla 4.

TABLA 4

	Nafta	Butano	Gasolina de FCC no hidrorrefinada
35			
	Hidrógeno	0,8	0,9
	Metano	15,2	18,8
40	Acetileno	0,2	0,4
	Etileno	21,8	32,7
	Etano	5,0	5,9
	MAPD	0,4	0,3
45	Propileno	14,2	19,7
	Propano	0,6	0,4
	Butadieno	3,7	2,8
	C4	5,1	11,2
50	C5	4,3	2,2
	Benceno	9,1	2,2
	Tolueno	5,4	0,6
	Gasolina/gasolina no aromática	2,4	0,8
55	Gasolina aromática	5,8	0,5
	Fuel	6,0	0,6

60 Se puede observar que el efluente resultante del craqueo a vapor de la combinación de tres cargas de nafta parafínica, de butano y de gasolina de FCC no hidrorrefinada es muy similar al efluente resultante del craqueo a vapor de la única nafta parafínica correspondiente.

65 Así, la composición del efluente de la carga híbrida del Ejemplo 2 es semejante ($\pm 10\%$ en peso para cada constituyente) a la de la única nafta, pero una parte de la nafta ha sido remplazada por la adición del butano y de la gasolina de FCC por las razones y con las ventajas arriba indicadas. Se puede observar que se obtienen rendimientos de etileno y de propileno elevados según el procedimiento de la invención, semejantes a los que pueden ser obtenidos simplemente por craqueo a vapor de la nafta parafínica.

ES 2 266 792 T3

La Tabla 4 muestra igualmente, por contraste, las composiciones de los efluentes obtenidos por craqueo a vapor del único butano y, por separado, de la única gasolina de FCC. Se puede ver que el craqueo a vapor de la gasolina FCC no hidrorrefinada produce un débil rendimiento de etileno y de propileno y que el craqueo a vapor del butano produce altos rendimientos en etileno, propileno y C4 y débiles rendimientos en productos pesados. No obstante, cuando las tres cargas de nafta, de butano y de gasolina de FCC no hidrorrefinada se combinan, la composición del efluente es muy similar a la de una nafta normal.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 266 792 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el craqueo a vapor de nafta, estando este procedimiento **caracterizado** porque comprende el paso por un craqueador a vapor, en presencia de vapor de agua, de una carga de hidrocarburos que comprende de 5 a 95% en peso de una nafta parafínica y de 95% a 5% en peso de una mezcla de un primer componente, a saber, de una gasolina resultado de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidificado (FCC) y de un segundo componente que comprende al menos un gas de refinería hidrocarbonado y al menos una carga rica en parafinas, comprendiendo la nafta parafínica de 10 a 60% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 35% en peso de naftenos, de 0 a 1% en peso de olefinas y de 0 a 20% en peso de aromáticos, siendo la gasolina de FCC una gasolina no hidrogenada, que comprende de 0 a 30% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 80% en peso de naftenos, de 5 a 80% en peso de olefinas y de 0 a 60% en peso de aromáticos, comprendiendo el gas de refinería de 0 a 5% en peso de hidrógeno, de 0 a 40% en peso de metano, de 0 a 50% en peso de etileno, de 0 a 80% en peso de etano, de 0 a 50% en peso de propileno, de 0 a 80% en peso de propano y de 0 a 30% en peso de butanos, y conteniendo la carga rica en parafinas al menos 50% en peso de hidrocarburos saturados, comprendiendo dicha carga al menos propano o butano.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la mezcla del primer y segundo componente comprende hasta el 60% en peso del segundo componente y al menos el 40% en peso de gasolina.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la mezcla del primer y segundo componente comprende hasta el 50% en peso del segundo componente y al menos el 50% en peso de gasolina.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el cual la mezcla del primero y del segundo componentes comprende aproximadamente un tercio en % en peso del segundo componente y aproximadamente dos tercios en % en peso de gasolina.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la carga comprende aproximadamente el 80% en peso de nafta, aproximadamente el 7% en peso del segundo componente y aproximadamente el 13% en peso de gasolina.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la gasolina de FCC es una fracción o una mezcla de fracciones de una unidad de FCC que presentan un intervalo de destilación comprendido entre 30 y 160°C.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el segundo compuesto consta al menos de propano y de butano.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la carga híbrida de nafta, de gasolina y del segundo componente está sometida a un craqueo a vapor en condiciones que comprenden una temperatura entre 780 y 880°C.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual la cantidad de vapor es de 25 a 60% en peso sobre la base del peso de la carga de hidrocarburos.
10. Composición de hidrocarburos apropiada para un procedimiento de craqueo a vapor, comprendiendo esta composición de 5 a 95% en peso de una nafta parafínica y de 95% a 5% en peso de una mezcla de un primer componente, a saber, una gasolina resultado de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidificado (FCC) y de un segundo componente que comprende al menos un gas de refinería hidrocarbonado y al menos una carga rica en parafinas, comprendiendo la nafta parafínica de 10 a 60% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 35% en peso de naftenos, de 0 a 1% en peso de olefinas y de 0 a 20% en peso de aromáticos, siendo la gasolina de FCC una gasolina no hidrogenada que comprende de 0 a 30% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 80% en peso de naftenos, de 5 a 80% en peso de olefinas y de 0 a 60% en peso de aromáticos, comprendiendo el gas de refinería de 0 a 5% en peso de hidrógeno, de 0 a 40% en peso de metano, de 0 a 50% en peso de etileno, de 0 a 80% en peso de etano, de 0 a 50% en peso de propileno, de 0 a 80% en peso de propano y de 0 a 30% en peso de butanos, conteniendo la carga rica en parafinas al menos 50% en peso de hidrocarburos saturados, comprendiendo dicha carga al menos propano o butano.
11. Composición de hidrocarburos según la reivindicación 10, en la cual la mezcla del primer y segundo componente con la nafta comprende hasta 60% del segundo componente y al menos 40% en peso de gasolina.
12. Composición de hidrocarburos según la reivindicación 11 en la cual la mezcla del primer y del segundo componente comprende hasta 50% del segundo componente y al menos 50% en peso de gasolina.
13. Composición de hidrocarburos según la reivindicación 11 ó 12, en la cual la mezcla del primer y segundo componente comprende aproximadamente un tercio en % en peso del segundo componente y aproximadamente dos tercios en % en peso de gasolina.

ES 2 266 792 T3

14. Composición de hidrocarburos según la reivindicación 13, en la cual la carga comprende aproximadamente 80% en peso de nafta, aproximadamente 7% en peso del segundo componente y aproximadamente 13% en peso de gasolina.

5 15. Composición de hidrocarburos según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la cual el segundo componente consta al menos de propano y de butano.

16. Procedimiento para controlar un craqueador a vapor, comprendiendo este procedimiento:

10 - el suministro a un craqueador a vapor de vapor y de una carga de hidrocarburos que comprende de 5 a 95% en peso de una nafta parafínica y de 95% a 5% en peso de una mezcla de un primer componente, a saber una gasolina resultado de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidificado (FCC) y de un segundo componente que comprende al menos un gas de refinería hidrocarbonado y al menos una carga rica en parafinas, comprendiendo la nafta parafínica de 10 a 60% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 35% en peso de naftenos, de 0 a 1%
15 en peso de olefinas y de 0 a 20% en peso de aromáticos, siendo la gasolina de FCC una gasolina no hidrogenada que comprende de 0 a 30% en peso de n-parafinas, de 10 a 60% en peso de isoparafinas, de 0 a 80% en peso de naftenos, de 5 a 80% en peso de olefinas y de 0 a 60% en peso de aromáticos, comprendiendo el gas de refinería de 0 a 5% en peso de hidrógeno, de 0 a 40% en peso de metano, de 0 a 50% en peso de etileno, de 0 a 80% en peso de etano, de 0 a 50% en peso de propileno, de 0 a 80% en peso de propano y de 0 a 30% en peso de butanos, conteniendo la carga
20 rica en parafinas al menos 50% en peso de hidrocarburos saturados, comprendiendo dicha carga al menos propano o butano.

- y el control de manera continua de los aportes de la nafta parafínica, del segundo componente y de la gasolina en la carga, con el fin de dar al efluente una composición objetivo deseada.

25 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el cual la composición objetivo es casi la misma, a saber $\pm 20\%$ en peso para un componente de efluente dado cualquiera, que la del efluente obtenido con nafta parafínica no modificada.

30 18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, en el cual el segundo componente y la gasolina son ambos suministrados directamente por una refinería y comprenden además el control del envío del segundo componente excedentario a la antorcha y/o el control de la cantidad de gasolina en la refinería.

35 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el cual el suministro de los componentes de la carga al craqueador a vapor está controlado por un programa informático.

20. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16 para el tratamiento de una gasolina con azufre, **caracterizada** porque

40 - la gasolina con azufre constituye la gasolina resultado de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidificado,

- y el efluente del craqueador a vapor contiene al menos olefinas ligeras, que comprenden al menos una de las olefinas en C2 a C4, e hidrocarburos en C5+, está separado en una primera fracción, que esta prácticamente exenta de azufre y comprende olefinas ligeras, y una segunda fracción que contiene azufre y comprende hidrocarburos en C5+.

45

50

55

60

65

