

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 020**

51 Int. Cl.:

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 11/10 (2006.01)

C07C 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2008 E 08852121 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **11.08.2010 EP 2215039**

54 Título: **Producción de olefinas e isopreno a partir de butano**

30 Prioridad:

22.11.2007 EP 07121337

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

15.01.2013

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**VERMEIREN, WALTER y
BOUVART, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 020 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

Producción de olefinas ligeras e isopreno a partir de butano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir olefinas ligeras e isopreno a partir de butano. Por olefinas ligeras debe comprenderse etileno y propileno. Hace mucho tiempo que las olefinas se desean como materias primas para las industrias petroquímicas. Las olefinas tales como etileno, propileno y butenos son útiles en la preparación de una amplia variedad de productos petroquímicos, que incluyen, pero sin limitación, polímeros e isopreno. El isopreno se utiliza como un material de partida químico básico para varios productos químicos y elastómeros.

Antecedentes de la invención

10 El metil butil éter terciario (MTBE) está excluyéndose de las fuentes de gasolina a causa de su impacto negativo sobre el medio ambiente en las configuraciones de refinerías efectivas. El MTBE convencionalmente se produce a través de la reacción de isobuteno con metanol sobre catalizadores de resina ácida. Puede obtenerse isobuteno a partir de corrientes de refinería existentes como el corte C4 producido sobre una unidad de craqueo catalítico de fluido o a partir de C4 brutas de craqueo con vapor. Además de este isobuteno que se obtiene a partir de subproductos, este puede producirse intencionalmente a partir de butanos de campo que, en tal medida, se deshidrogenan para dar isobuteno e hidrógeno. Típicamente, más del 30% de la producción mundial de MTBE se ha generado a partir de butanos de campo. Muchas de estas unidades están condenadas a cerrar dado que no existe alternativa para esta unidad de deshidrogenación vinculada a la producción de MTBE.

20 Convencionalmente se produce isopreno por la extracción de gasolina de pirólisis, que es un subproducto del craqueo con vapor de la nafta. El rendimiento es típicamente muy bajo, del orden del 1-3% del etileno producido. Por lo tanto, es difícil justificar esta tecnología de capital intensivo únicamente para una pequeña capacidad de producción de isopreno. El procedimiento para aislar isopreno de la gasolina de pirólisis consiste en primer lugar en el retiro de ciclopentadieno por dimerización y destilación. Después, los pipirilenos se separan por súper-fraccionamiento. Las últimas etapas consisten en una destilación extractiva utilizando un disolvente. Además, la calidad del isopreno obtenido de la gasolina de pirólisis es difícil de garantizar dado que las especificaciones con respecto a ciclopentadieno y pipirilenos son muy severas y estos compuestos están presentes en forma abundante en la misma gasolina de pirólisis. Dado que la gasolina de pirólisis contiene únicamente pequeñas cantidades de isopreno (10-20%), se produce una gran cantidad de subproductos (díciclopentadieno y pipirileno) de acuerdo con la misma manera laboriosa mientras que su valor de mercado no está necesariamente en línea con la evolución del valor de mercado del isopreno.

30 Otras vías para producir isopreno son el aislamiento de isoamilenos de los recortes refinerías y productos petroquímicos y la puesta en práctica de una deshidrogenación en isopreno. Este procedimiento típicamente se lleva a cabo sobre un catalizador de óxido de hierro promovido con compuestos de potasio a temperaturas mayores que 600°C en presencia de vapor de agua y presión reducida. Dado que esta reacción se limita por un equilibrio termodinámico, únicamente pueden obtenerse conversiones parciales.

También puede producirse isopreno a partir de isopentano por una deshidrogenación doble.

40 En otro procedimiento más, se produce isopreno en un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa se condensa isobuteno, butanol terciario, éter de di-t-butilo, isobutanol, éter de di-isobutilo, éter de metil-t-butilo o éter de etil-t-butilo con dos moléculas de formaldehído para formar dimetiloxirano. El dimetiloxirano se separa y purifica. En la segunda etapa el dimetiloxirano se descompone bajo condiciones adecuadas en isopreno y una molécula de formaldehído. Una mejora del último procedimiento de dos etapas es un procedimiento de una etapa, en el que directamente se hace reaccionar isobuteno, butanol terciario, éter de di-t-butilo, isobutanol, éter de di-isobutilo, éter de metil-t-butilo o éter de etil-t-butilo con formaldehído en isopreno.

45 Se ha descubierto un procedimiento flexible para fabricar etileno, propileno e isopreno a partir de butano y opcionalmente etano. En dicho procedimiento la fracción de butano se trata en un desisobutanizador para obtener una fracción enriquecida de isobutano y una fracción enriquecida de butano normal.

50 Después, la fracción enriquecida de butano normal, opcionalmente con la fracción de etano, se craquea en una zona de craqueo no catalítico (craqueo por vapor) para producir una corriente rica en olefinas que comprende etileno y propileno. El n-butano contenido en dicha fracción rica en olefinas puede opcionalmente hacerse reaccionar con etileno para aumentar la producción de propileno.

55 La fracción enriquecida de isobutano puede deshidrogenarse a isobuteno, después se hace reaccionar isobuteno con formaldehído para dar 4,4-dimetil-m-dioxano que puede además descomponerse a isopreno. La fracción enriquecida de isobutano también puede oxidarse a hidroperóxido de t-butilo, dicho hidroperóxido de t-butilo se hace reaccionar con una olefina (a modo de ejemplo propileno) para dar un epóxido (a modo de ejemplo óxido de propileno) y t-butanol. Después, puede deshidratarse t-butanol a isobuteno o hacerse reaccionar con formaldehído

para dar isopreno. Alternativamente, puede descomponerse hidroperóxido de t-butilo a t-butanol y hacerse reaccionar con formaldehído para dar isopreno.

5 En muchos países existen materias primas de hidrocarburos comprendidas por etano, propano y butano. El propano tiene un valor alto como GPL, por lo tanto se separa y comercializa como GPL y el etano y butano restantes pueden convertirse en etileno, propileno y olefinas superiores. El craqueo por vapor de n-butano produce etileno y propileno, esto es una ventaja de la presente invención sobre el craqueo por vapor usual de etano que únicamente produce etileno. En el craqueo por vapor de etano la cantidad de propileno a menudo no es suficiente para instalar el equipamiento requerido con el fin de recuperar el propileno.

10 El craqueo por vapor de isobutano da lugar a bajos rendimientos de etileno, altos rendimientos de propileno y a una mayor fabricación de gas combustible. El craqueo por vapor de isobutano da lugar a rendimientos significativos de productos líquidos (C5+) que aceleran la coquización de los serpentines del horno y requiere un complicado equipo de inactivación con aceite para minimizar la incrustación corriente abajo del horno de craqueo por vapor. Esta es una ventaja de la presente invención en donde se retira isobutano de butanos antes del craqueo por vapor.

15 El craqueo por vapor de n-butano produce butenos y la reacción de metátesis (o desproporcionamiento) entre etileno y 2-buteno permite aumentar la producción de propileno de un craqueador por vapor. El craqueo por vapor de isobutano da lugar a una alta formación de isobuteno que se diluye en otros hidrocarburos que tienen 4 carbonos. La presencia de isobuteno tiene que minimizarse en una reacción de metátesis dado que el isobuteno da lugar a hidrocarburos más pesados y, por lo tanto, a la pérdida de 2-buteno potencial que puede fabricar más propileno. Nuevamente, esta es una ventaja del retiro de isobutano antes del craqueo por vapor de butano.

20 El procedimiento anterior no se ha descrito y no se sugiere en la técnica previa.

El documento US 5.523.502 describe un procedimiento integrado para la producción selectiva de olefinas a partir de hidrocarburos que comprende:

25 (a) craquear una primera materia prima hidrocarbonada en un procedimiento de craqueo catalítico profundo que comprende poner en contacto dicha materia prima hidrocarbonada pesada con un catalizador ácido sólido en un lecho fluidificado o móvil o reactor en línea de transferencia de fase denso, en presencia de vapor para producir un primer efluente que contiene olefina;

30 (b) craquear una segunda materia prima hidrocarbonada en un procedimiento de craqueo por vapor no catalítico que comprende el craqueo térmico de dicha segunda materia prima hidrocarbonada en presencia de vapor en una zona radiante de un horno de craqueo térmico para producir un segundo efluente que contiene olefina;

(c) combinar dicho primer efluente que contiene olefina con dicho segundo efluente que contiene olefina para producir un efluente mixto que contiene olefina para procesamiento corriente abajo;

(d) recircular una porción de dicho efluente mixto que contiene olefina a la etapa de craqueo por vapor (b) como al menos una porción de dicha segunda materia prima hidrocarbonada; y

35 (e) recuperar un efluente de olefinas producidas selectivamente a partir del efluente mixto que contiene olefina de la etapa de procesamiento corriente abajo.

40 En dicho procedimiento, la primera materia prima hidrocarbonada se selecciona del grupo que consiste en petróleo bruto, nafta, destilado, gasóleo de vacío, petróleo residual y sus mezclas, y la segunda materia prima hidrocarbonada comprende una materia prima hidrocarbonada ligera seleccionada del grupo que consiste en gasóleos, naftas, butanos, propano, etano y sus mezclas de los mismos.

45 El documento US 2005 0107650 A1 se refiere a un procedimiento de producción de propileno a partir de una corriente de alimentación hidrocarbonada que implica craquear por vapor el hidrocarburo y después procesar el etileno obtenido para producir el propileno. La invención es particularmente aplicable a una corriente de alimentación que es, en su totalidad o en su mayor parte, etano. Más precisamente, se refiere a un procedimiento de producción de propileno a partir de etano que comprende las etapas de:

a) craquear por vapor una materia primera de etano o principalmente etano para producir así un producto de craqueo que contiene etileno, hidrógeno, etano, metano, acetileno e hidrocarburos C3 y más pesados;

50 b) tratar dicho producto de craqueo en una sección de recuperación de una planta de etileno, que incluye retirar dicho hidrógeno, metano e hidrocarburos C3 y más pesados del mismo y convertir dicho acetileno del mismo principalmente en etileno y producir así un producto de craqueo tratado que contiene principalmente etileno y etano, y que incluye fraccionar dicho producto de craqueo tratado en un fraccionador de C2 y obtener una fracción de etileno y una fracción de etano de fondo;

c) recircular dicha fracción de etano de fondo a dicho craqueo por vapor;

- d) hacer reaccionar mediante dimerización en una sección de dimerización una primera porción de dicha fracción de etileno para producir así una corriente rica en buteno;
 - e) hacer reaccionar por metátesis en una sección de metátesis el buteno de dicha corriente rica en buteno con una segunda porción de dicha fracción de etileno para producir así una corriente rica en propileno; y
- 5 f) separar el producto de propileno de dicha corriente rica en propileno.

El documento US 5.026.936 describe un procedimiento de producción de propileno que comprende:

- (a) craquear una olefina C4 o superior y/o hidrocarburo parafínico sobre un catalizador de zeolita en condiciones favorables para la producción de etileno y propileno para formar una mezcla comprendida por etileno, propileno y buteno
- 10 (b) separar etileno y buteno de la mezcla de reacción de la etapa (a),
- (c) metatetizar dichos etileno y buteno separados de la mezcla de reacción de la etapa (a) para formar propileno adicional, y
 - (d) recuperar el propileno formado en la etapa (a) y la etapa (c).

15 En el ejemplo de la patente anterior la fracción de C4 a craquear en la etapa a) es un refinado 2 que comprende esencialmente n-butenos y 14% de parafinas. Un refinado 1 es esencialmente una mezcla de isobutenos, n-butenos y parafinas. Por la reacción selectiva de isobuteno con metanol para fabricar metil butil éter terciario (MTBE) el refinado 1 se convierte en el refinado 2. Actualmente por consideraciones ambientales la producción de MTBE está decreciendo drásticamente, por lo tanto cada vez hay menos disponibilidad del refinado 2.

20 El documento US4091046 describe un procedimiento en el que se produce isoamileno a partir de isobutano por el craqueo de isobutano, la separación de una corriente de propileno y una corriente de isobuteno del producto craqueado, el desproporcionamiento del propileno e isobuteno y la separación de una corriente desproporcionada. El isoamileno puede convertirse en isopreno por deshidrogenación. El isobutano puede producirse a partir de butano normal por isomerización esquelética. El etileno producido durante el desproporcionamiento puede dimerizarse y los butilenos obtenidos pueden reintroducirse en la reacción de desproporcionamiento o puede deshidrogenarse a butadieno. El isobutano retirado del producto craqueado, así como así el isobutano retirado de la corriente desproporcionada, se recircula en la reacción de craqueo. El hidrógeno producido durante la reacción de craqueo puede utilizarse en la etapa de isomerización para convertir butano normal en isobutano, o puede utilizarse para la hidrogenación de acetilenos producidos durante la conversión del buteno normal en butadieno. Este procedimiento requiere isomerizar butano.

30 **Breve descripción de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción selectiva de etileno, propileno e isopreno a partir de hidrocarburos ligeros que comprende:

- a) fraccionar una fracción de butano en un desisobutanizador para obtener una fracción de isobutano enriquecida y una fracción de butano normal enriquecida,
- 35 b) craquear dicha fracción de n-butano y
- opcionalmente una fracción de etano,
 - opcionalmente una fracción de propano,
- 40 en una zona de craqueo no catalítico para producir una corriente rica en olefina, preferentemente la fracción de etano, si la hubiera, la fracción de propano, si la hubiera, y las fracciones de n-butano se craquean en zonas de craqueo no catalítico separadas,
- c) tratar dicha corriente rica en olefina en una sección separada que comprende:
 - una corriente de etileno,
 - una corriente de propileno,
- 45 d) transformar el isobuteno recuperado de la etapa a) para dar isobuteno o hidroperóxido de t-butilo o parcialmente para dar isobuteno y parcialmente en hidroperóxido de t-butilo,
- e) opcionalmente hacer reaccionar isobuteno de la etapa d), si lo hubiera, con formaldehído para generar isopreno,

f) opcionalmente hacer reaccionar hidroperóxido de t-butilo de la etapa d), si lo hubiera, con una olefina para dar un epóxido y t-butanol y además separar t-butanol,

5 u opcionalmente descomponer hidroperóxido de t-butilo de la etapa d), si lo hubiera, a t-butanol y hacerlo reaccionar con formaldehído para dar isopreno, o hacer reaccionar una parte del hidroperóxido de t-butilo de la etapa d) con una olefina y descomponer la parte restante a t-butanol y hacerla reaccionar con formaldehído para dar isopreno,

g) deshidratar el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, para dar isobuteno y hacer reaccionar dicho isobuteno con formaldehído para generar isopreno,

10 o hacer reaccionar directamente el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, con formaldehído para generar isopreno,

o deshidratar el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, para dar isobuteno, hidrogenar dicho isobuteno a isobutano y oxidar dicho isobutano en hidroperóxido de t-butilo, y recircular dicho hidroperóxido de t-butilo,

15 o deshidratar el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, para dar isobuteno, después desproporcionar dicho isobuteno y propileno recuperados en la etapa c) (o 2-buteno recuperado en la etapa c)), separar una corriente de isoamileno y convertir el isoamileno en isopreno por deshidrogenación,

o hacer cualquier combinación de las vías anteriores de dicha etapa g),

20 h) opcionalmente desproporcionar isobuteno de la etapa d), si lo hubiera, y propileno recuperado en la etapa c) (o 2-buteno recuperado en la etapa c)), separar una corriente de isoamileno y convertir el isoamileno en isopreno por deshidrogenación,

en el que al menos una de las etapas e), f) y h) no es opcional.

25 No se apartaría del alcance de la invención proporcionar un procedimiento flexible para la producción de etileno y propileno e isopreno a partir de butano normal y propano o a partir de butano normal, etano y propano. Esto puede ocurrir cuando haya una sobreproducción de propano en el mercado de los GLP. El craqueo por vapor de propano produce cantidades elevadas de etileno pero cantidades más bien bajas de propileno; por lo tanto la fabricación de gas combustible (principalmente metano) es alto. La fabricación de gas combustible puede considerarse como una pérdida de valor químico potencial.

30 En una realización de la invención una fracción de butano normal y una fracción de etano se craquean en la zona de craqueo no catalítico. Opcionalmente la fracción de butano normal y la fracción de etano se craquean en dos zonas de craqueo no catalítico separadas.

En otra realización de la invención una fracción de butano normal y una fracción de propano se craquean en la zona de craqueo no catalítico. Opcionalmente la fracción de butano normal y la fracción de propano se craquean en dos zonas de craqueo no catalítico separadas.

35 En otra realización de la invención una fracción de butano normal, una fracción de etano y una fracción de propano se craquean en la zona de craqueo no catalítico. Opcionalmente la fracción de butano normal, la fracción de etano y la fracción de propano se craquean en dos zonas de craqueo no catalítico separadas. A modo de ejemplo la fracción de butano normal y una parte de la fracción de propano se craquean en una zona de craqueo no catalítico y la fracción de etano y la parte restante de la fracción de propano se craquean en una zona de craqueo no catalítico separada. Opcionalmente la fracción de butano normal, la fracción de etano y la fracción de propano se craquean en tres zonas de craqueo no catalítico separadas. Esto significa que la fracción de butano normal se craquea en una zona de craqueo no catalítico, la fracción de etano se craquea en una zona de craqueo no catalítico separada y la fracción de propano se craquea en una zona de craqueo no catalítico separada.

45 En otra realización de la invención se fracciona una materia prima de hidrocarburo ligero que comprende esencialmente etano, propano y butano para obtener una fracción de C3 utilizada como GLP, una fracción de etano y una fracción de butano. La fracción de butano se envía a la zona de craqueo a través del desisobutanizador, la fracción de etano se envía a la zona de craqueo.

Aunque no es la esencia de la invención, el propano puede sustituirse por butano en el caso de que el butano tuviera temporalmente un bajo abastecimiento. Esto permitiría al complejo petroquímico seguir operando.

50 La presente invención es de interés para la adaptación de una unidad de MTBE. La Fig. 4 ilustra una producción de MTBE, DIB es el desisobutanizador, "isomerización" es la unidad para convertir n-butano en isobutano, después se hace reaccionar isobutano con metanol para producir MTBE. El metanol se fabrica a partir de gas natural.

La Fig. 5 ilustra un procedimiento derivado de la Fig. 4 en el que la isomerización de n-butano y las unidades de MTBE están cerradas; el n-butano originalmente enviado a la isomerización se envía ahora al craqueador de

alimentación mixto que es, a modo de ejemplo, un craqueador por vapor. Se inserta un DIB adicional para tratar más butanos; el n- butano se envía a dicho craqueador de alimentación mixto y el isobutano se envía a la deshidrogenación para producir isobuteno. El metanol se convierte en HCHO y se inserta una unidad de condensación, en dicha unidad de condensación se fabrica isopreno por la reacción de HCHO con isopreno.

5 La presente invención es una adaptación de una unidad de MTBE basado en isobutano para producir isopreno, dicho procedimiento de MTBE basado en isobutano comprende:

- 1) enviar una materia prima de butano a un desisobutanizador para recuperar un producto de cabeza de isobutano y un n-butano,
- 10 2) isomerizar el n-butano de la etapa 1) en una unidad de isomerización y regresar nuevamente el isobutano obtenido al desisobutanizador de la etapa 1),
- 3) deshidrogenar el isobutano de la etapa 1) para dar isobuteno,
- 4) hacer reaccionar el isobuteno de la etapa 3) con metanol para producir MTBE, en donde,
- 5) se cancelan la isomerización de la etapa 2) y la reacción de MTBE de la etapa 4),
- 15 6) metanol se convierte en HCHO y se hace reaccionar con isobuteno recuperado en la etapa 3) para producir isopreno,
- 7) el n-butano recuperado en la etapa 1) se envía a un craqueador, preferentemente un craqueador por vapor.

20 En una realización específica se inserta una alimentación de desisobutanizador adicional con una materia prima de butano, en donde el isobutano recuperado de dicho desisobutanizador adicional se envía a la unidad de deshidrogenación de la etapa 3) y el n-butano recuperado de dicho desisobutanizador adicional se envía al craqueador de la etapa 7).

Descripción detallada de la invención

En cuanto a las etapas a), b) y c) son conocidas per se. Por supuesto, etileno y propileno son las olefinas principales, pero hay olefinas C4 tales como 1-buteno y 2-buteno.

25 En cuanto a la etapa c) en una realización específica comprende:

tratar dicha corriente rica en olefina de la etapa b) en una sección separada que comprende:

- retirar hidrógeno y metano,
- recuperar una corriente de etileno
- recuperar una corriente de etano y recircular dicha corriente a la zona de craqueo,
- 30 recuperar una corriente de propileno,
- recuperar una corriente de propano, opcionalmente recircular dicha corriente a la zona de craqueo,
- recuperar una corriente de C4,
- retirar las fracciones pesadas.

En otra realización específica la etapa anterior c) es continuada por una etapa c1) que comprende:

35 hidrogenar selectivamente los dienos y alquinos en la corriente de C4 producida en la etapa c) en sus olefinas correspondientes.

En otra realización específica las etapas anteriores c) y c1) son continuadas por una etapa c2) que comprende:

hacer reaccionar por metátesis en una sección de metátesis la corriente de C4 producida en la etapa d) y una parte de la corriente de etileno producida en la etapa c) para producir propileno,

40 En otra realización específica las etapas anteriores c), c1) y c2) son continuadas por una etapa c3) que comprende:

tratar el efluente de la etapa c2) para recuperar:

- una corriente de etileno opcionalmente recirculada a la sección de metátesis,
- una corriente de propileno,

una corriente de C4 y fracciones pesadas,

En otra realización específica las etapas anteriores c), c1), c2) y c3) son continuadas por una etapa c4) que comprende:

- 5 tratar opcionalmente la corriente de C4 y las fracciones pesadas producida en la etapa c3), que se hidrogena o no se hidrogena, y recircularla a la zona de craqueo opcionalmente a través de un desisobutanizador, o recircularla directamente a la zona de craqueo.

En cuanto a la etapa d) la deshidrogenación de isobutano a isobuteno es conocida per se. La conversión de isobutano en hidroperóxido de t-butilo es conocida per se y se ha descrito, a modo de ejemplo, en los documentos US 4128587, US 5399777 y US 5475147.

- 10 **En cuanto a la etapa e)** la reacción de isobuteno con formaldehído para generar isopreno es conocida per se. Se hace reaccionar isobuteno con formaldehído para dar 4,4-dimetil-m-dioxano que se descompone a isopreno. Dicha vía se describe, a modo de ejemplo, en los documentos GB 1370899 y US 3972955. A modo de ejemplo, los documentos EP 106323 y EP1614671 describen una vía en la que se hace reaccionar isobuteno o t-butanol con formaldehído en un medio acuoso ácido para producir isopreno.

- 15 Las condiciones de operación y el catalizador se optimizan de manera tal que directamente se produzca isopreno. El procedimiento se cataliza por catalizadores ácidos. Las condiciones de operación se seleccionan de manera tal que el isopreno se retire lo más rápido posible de la mezcla de reacción tras su formación. Generalmente esto está llevándose a cabo por la vaporización del isopreno formado junto con isobutileno no convertido y vapor de agua. Estos vapores se condensan y el isopreno se aísla del isobutileno y agua restantes. El isobutileno puede recircularse
20 nuevamente en el reactor de conversión. El resto de isobutilo más adecuado es isobutileno dado que requiere la introducción de la menor cantidad de calor para mantener la temperatura del reactor. Los alcoholes o éteres están al menos parcialmente descompuestos en presencia del catalizador de ácido, que requiere una cantidad significativa de calor de reacción. El isopreno aislado es típicamente muy puro tras la destilación dado que, más allá de isobutileno y formaldehído, no pueden producirse otros hidrocarburos con cinco carbonos. Los subproductos típicos
25 son oligómeros de isopreno y formaldehído que son fáciles de separar de isopreno. El catalizador puede ser cualquier ácido, homogéneo o heterogéneo. Se prefiere que el catalizador sea un ácido con un punto de ebullición elevado que permanezca en la fase acuosa del reactor y no se evapore con el isopreno fuera del recipiente del reactor. Los ejemplos de catalizadores homogéneos líquidos son ácido sulfúrico, ácido hidrosulfúrico, ácido fosfórico, ácido monohidrofosfórico, ácido dihidrofosfórico, ácido bórico, ácido nítrico, ácido metansulfónico, ácido para-toluil-sulfónico, ácido, heteropoliácidos, etc. También pueden utilizarse ácidos heterogéneos, entre otros divinilestireno
30 reticulado sulfonado, polifluorohidrocarburos sulfonados, sílice amorfo sulfonado, sílice mesoporoso sulfonado, circonio sulfonado, heteropoliácidos soportados, zeolitas, etc.

- En cuanto a la etapa f)** la reacción de hidroperóxido de t-butilo con propileno para dar óxido de propileno y t-butanol es conocida per se y se ha descrito, a modo de ejemplo, en los documentos US 4036905, US 5274138, US 5539131
35 y US 7223875. La reacción de la segunda § de la etapa f) se describe, a modo de ejemplo, en los documentos US 5399794 y US 4922035.

En cuanto a la etapa g) la deshidratación del t-butanol para dar isobuteno es conocida per se y se ha descrito, a modo de ejemplo, en los documentos US 2005-0014985. La hidrogenación de isobuteno a isobutano es conocida per se.

- 40 **En cuanto a la etapa g) y la etapa h)** y al desproporcionamiento de isobuteno y propileno para fabricar isoamileno, la separación posterior de una corriente de isoamileno y la conversión del isoamileno en isopreno por deshidrogenación, son conocidas per se y se han descrito, a modo de ejemplo, en el documento US 4091146.

- A continuación se describen varios esquemas de flujo de la invención. La Fig. 1 ilustra una realización de la invención; DIB es el desisobutanizador de la etapa a) alimentado con butanos (de C4); n-butano (n-C4) se envía a la zona de craqueo para producir etileno (C2-), propileno (C3-), C4 (de C4) y C5 (de C4). "Craqueo por vapor" se refiere a las etapas b) y c). Se envía isobutano a una deshidrogenación (DH) para producir isobuteno (I-C4-); después se envía isobuteno a "Condensación" en donde se hace reaccionar con formaldehído (HCHO) para fabricar isopreno.
45

- La Fig. 2 ilustra otra realización en donde el isobuteno recuperado en el DIB se envía a una unidad de oxidación de aire para fabricar hidroperóxido de t-butilo (TBHP). Dicho TBHP se hace reaccionar con propileno (C3-) para producir t-butanol (TBA) y óxido de propileno (PO). Después, se hace reaccionar TBA con formaldehído para producir isopreno.
50

- La Fig. 3 ilustra otra realización en donde el isobuteno recuperado en el DIB se envía a una deshidrogenación (DH) para producir isobuteno (I-C4-); después, se envía isobuteno a la unidad de metátesis y se hace reaccionar con propileno (C3-) o 2-buteno (2-C4) para producir isoamileno que a su vez se convierte en isopreno por deshidrogenación en una unidad de DH.
55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción selectiva de olefinas a partir de hidrocarburos ligeros que comprende:

a) fraccionar una fracción de butano en un desisobutanizador para obtener una fracción enriquecida de isobutano y una fracción enriquecida de butano normal,

5 b) craquear dicha fracción de butano normal y opcionalmente una fracción de etano,

opcionalmente una fracción de propano, en una zona de craqueo no catalítico para producir una corriente rica en olefina,

c) tratar dicha corriente rica en olefina en una sección separada para recuperar:

una corriente de etileno,

10 una corriente de propileno,

d) transformar el isobuteno recuperado de la etapa a) para dar isobuteno o hidroperóxido de t-butilo o parcialmente para dar isobuteno y parcialmente en hidroperóxido de t-butilo,

e) opcionalmente hacer reaccionar isobuteno de la etapa d), si lo hubiera, con formaldehído para generar isopreno,

15 f) opcionalmente hacer reaccionar hidroperóxido de t-butilo de la etapa d), si lo hubiera, con una olefina para dar un epóxido y t-butanol y además separar t-butanol,

u opcionalmente descomponer hidroperóxido de t-butilo de la etapa d), si lo hubiera, a t-butanol y hacerlo reaccionar con formaldehído para dar isopreno,

20 o hacer reaccionar una parte del hidroperóxido de t-butilo de la etapa d) con una olefina y descomponer la parte restante a t-butanol y hacerla reaccionar con formaldehído para dar isopreno,

g) deshidratar el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, para dar isobuteno y hacer reaccionar dicho isobuteno con formaldehído para generar isopreno,

o hacer reaccionar directamente el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, con formaldehído para generar isopreno,

25 o deshidratar el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, para dar isobuteno, hidrogenar dicho isobuteno a isobutano y oxidar dicho isobutano en hidroperóxido de t-butilo, y recircular dicho hidroperóxido de t-butilo,

30 o deshidratar el t-butanol recuperado en la etapa f), si lo hubiera, para dar isobuteno, después desproporcionar dicho isobuteno y propileno recuperados en la etapa c) (o 2-buteno recuperado en la etapa c)), separar una corriente de isoamileno y convertir el isoamileno en isopreno por deshidrogenación,

o hacer cualquier combinación de las vías anteriores de dicha etapa g),

35 h) opcionalmente desproporcionar isobuteno de la etapa d), si lo hubiera, y propileno recuperado en la etapa c) (o 2-buteno recuperado en la etapa c)), separar una corriente de isoamileno y convertir el isoamileno en isopreno por deshidrogenación,

en el que al menos una de las etapas e), f) y h) no es opcional.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que en la etapa b) una fracción de butano normal y una fracción de etano se craquean en la zona de craqueo no catalítico.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la fracción de butano normal y la fracción de etano se craquean en dos zonas de craqueo no catalítico separadas.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que en la etapa b) una fracción de butano normal y una fracción de propano se craquean en la zona de craqueo no catalítico.

5. Procedimiento o de acuerdo con la reivindicación 4 en el que la fracción de butano normal y la fracción de propano se craquean en dos zonas de craqueo no catalítico separadas.

45 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que en la etapa b) una fracción de butano normal, una fracción de etano y una fracción de propano se craquean en la zona de craqueo no catalítico.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que la fracción de butano normal, la fracción de etano y la fracción de propano se craquean en tres zonas de craqueo no catalítico separadas.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 3 en el que:

5 se fracciona una materia prima de hidrocarburo ligero que comprende esencialmente etano, propano y butano para obtener una fracción de C3 utilizada como GLP, una fracción de etano y una fracción de butano,

la fracción de etano se envía a la zona de craqueo de la etapa b),

10 la fracción de butano se envía al desisobutanizador de la etapa a) para obtener una fracción enriquecida de isobutano y una fracción enriquecida de butano normal, enviándose dicha fracción de butano normal a la zona de craqueo de la etapa b).

9. Adaptación de una unidad de MTBE basado en isobutano para producir isopreno, dicho procedimiento de MTBE basado en isobutano comprende:

15 1) enviar una materia prima de butano a un desisobutanizador para recuperar un producto de cabeza de isobutano y un n-butano,

2) isomerizar el n-butano de la etapa 1) en una unidad de isomerización y regresar nuevamente el isobutano obtenido al desisobutanizador de la etapa 1),

3) deshidrogenar el isobutano de la etapa 1) para dar isobuteno,

4) hacer reaccionar el isobuteno de la etapa 3) con metanol para producir MTBE, en el que,

5) se cancelan la isomerización de la etapa 2) y la reacción de MTBE de la etapa 4),

20 6) metanol se convierte en HCHO y se hace reaccionar con isobuteno recuperado en la etapa 3) para producir isopreno,

7) el n-butano recuperado en la etapa 1) se envía a un craqueador, preferentemente un craqueador por vapor.

25 10. Adaptación de la reivindicación 9 en la que se inserta una alimentación adicional de desisobutanizador con una materia prima de butano, el isobutano recuperado a partir de dicho desisobutanizador adicional se envía a la unidad de deshidrogenación de la etapa 3) y el n-butano recuperado a partir de dicho desisobutanizador adicional se envía al craqueador de la etapa 7).

FIGURA 1

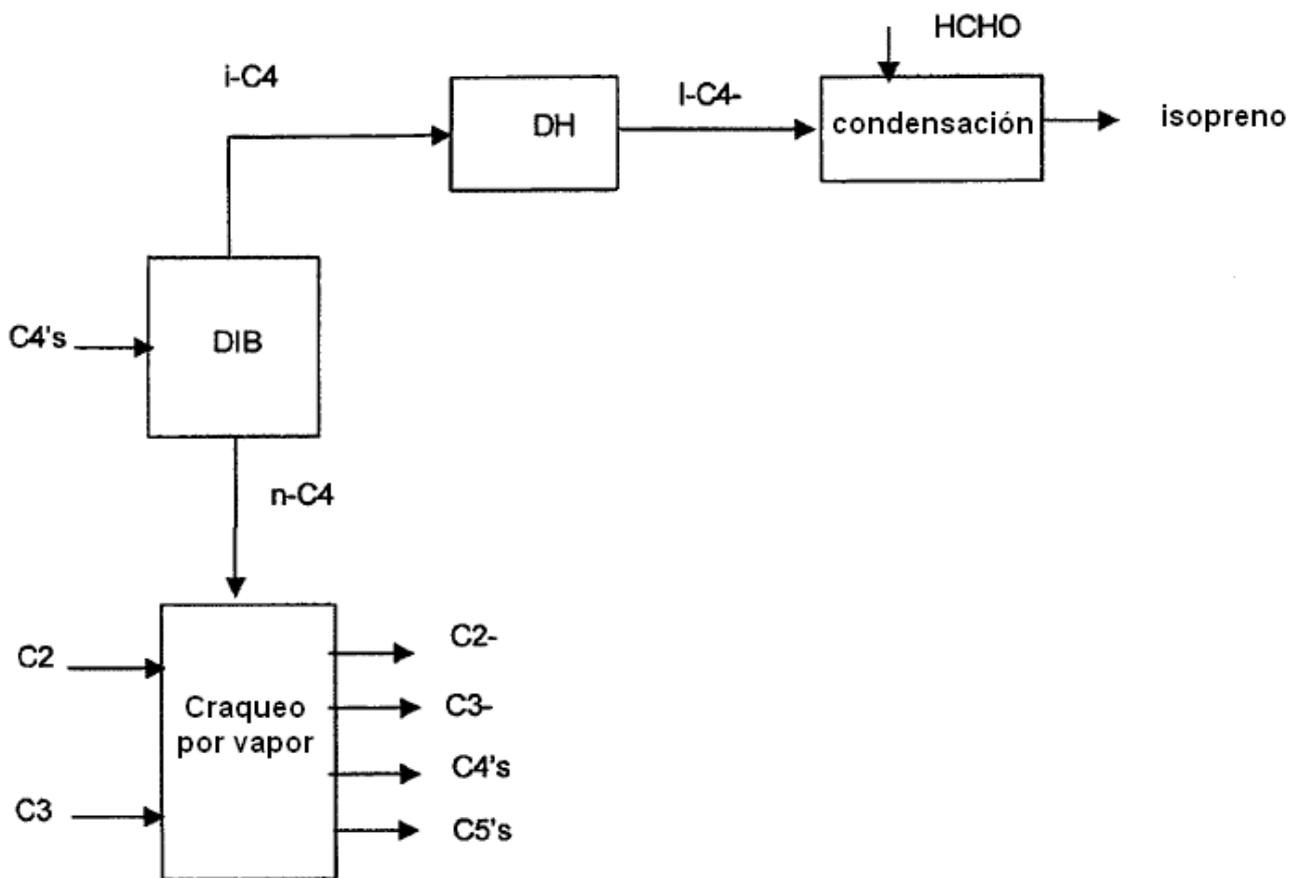


FIGURA 2

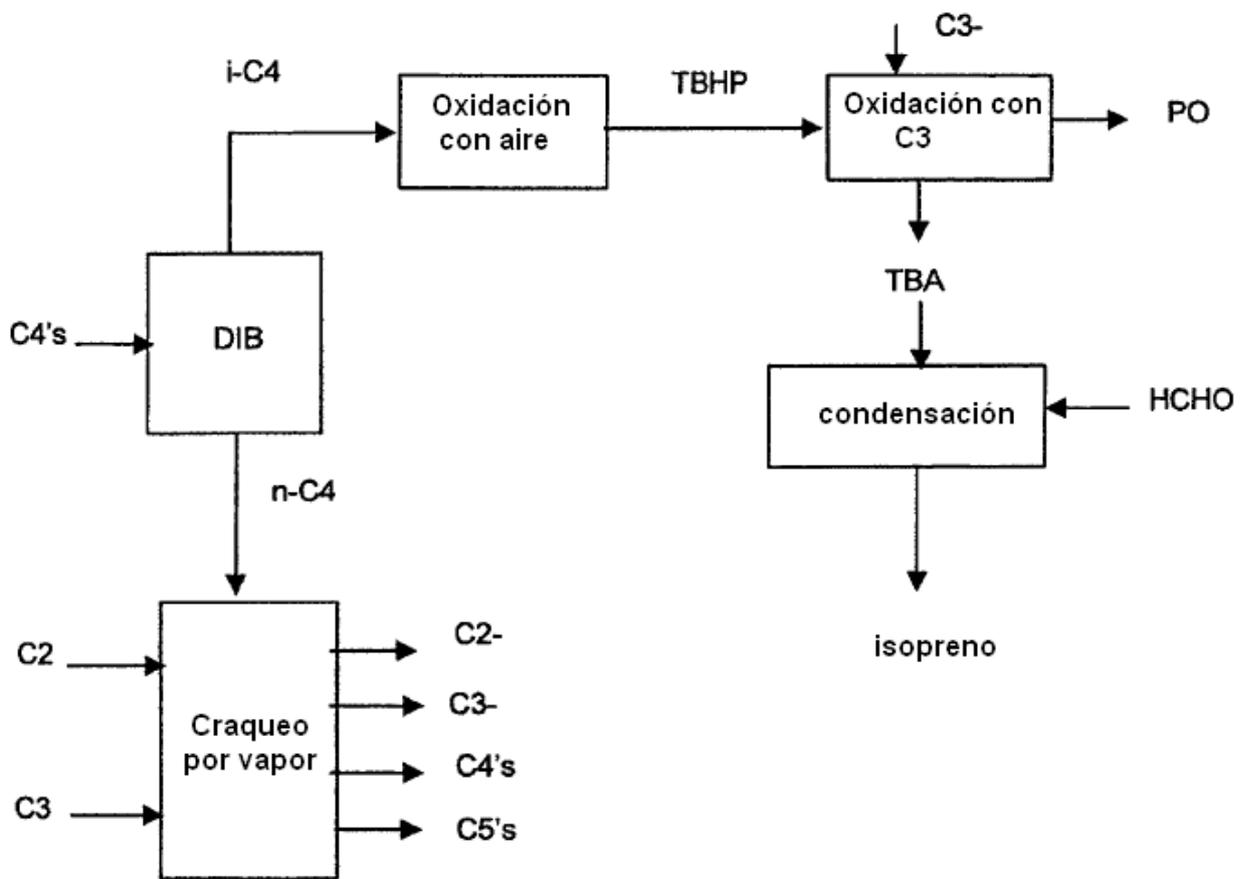


FIGURA 3

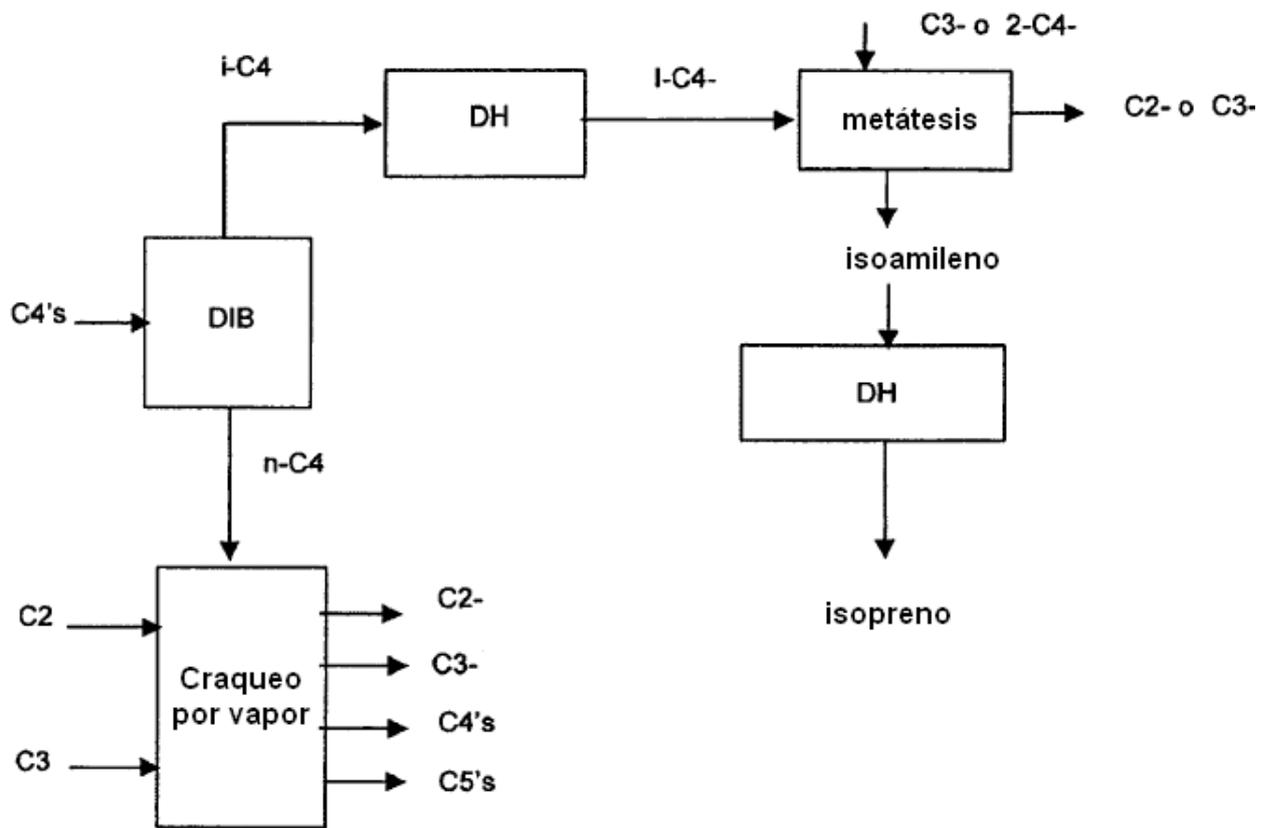


Figura 4

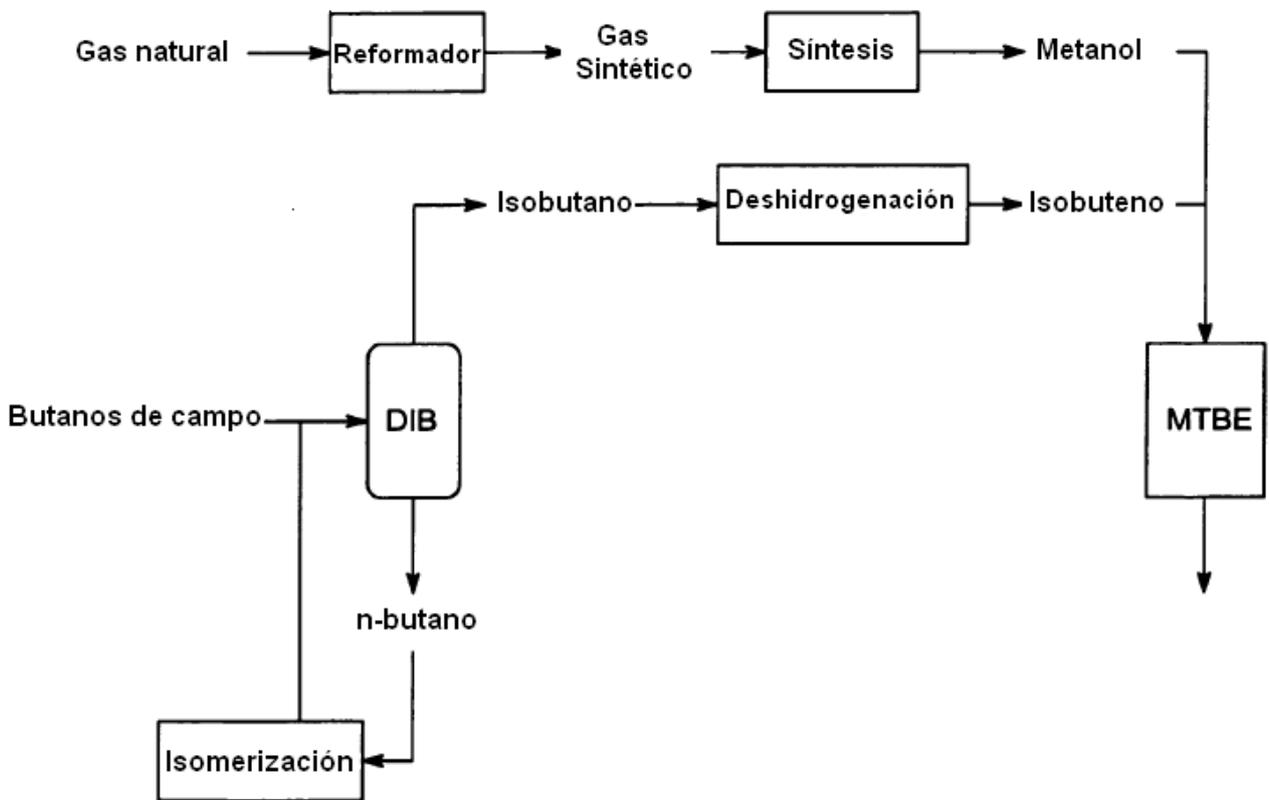


Figura 5

