



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 604 654

(51) Int. CI.:

C10G 9/36 (2006.01) C10G 55/04 (2006.01) C10G 69/06 (2006.01)

C10G 51/04 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

07.11.2013 PCT/EP2013/003358 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 15.05.2014 WO14072058

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.11.2013 E 13788895 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 07.09.2016 EP 2917305

(54) Título: Procedimiento para la obtención de productos que contienen olefinas mediante disociación de vapor térmica

(30) Prioridad:

08.11.2012 EP 12007602

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 08.03.2017

(73) Titular/es:

LINDE AG (100.0%) Klosterhofstrasse 1 80331 München, DE

(72) Inventor/es:

SCHMIDT, GUNTHER; **BANOVSKY, BORIS y WALTER, STEFANIE** 

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

#### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la obtención de productos que contienen olefinas mediante disociación de vapor térmica

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de productos olefínicos mediante disociación de vapor térmica de una hornada de hidrocarburos en al menos un horno de disociación y una segunda hornada de hidrocarburos en al menos un segundo horno de disociación, transformándose la primera hornada en al menos un primer horno de disociación al menos parcialmente en una primera corriente de productos, y transformándose la segunda hornada en al menos un segundo horno de disociación en una segunda corriente de productos, y elaborándose a partir de la primera corriente de productos un primer aceite pirolítico, y a partir de la segunda corriente de productos un segundo aceite pirolítico, y elaborándose químicamente, al menos en parte, el primer aceite pirolítico.

#### Estado de la técnica

10

15

20

25

30

35

40

45

50

En el caso de la disociación de vapor térmica (también denominada craqueo de vapor o steamcraken, en inglés steam cracking) se trata de un procedimiento de petroquímica establecido desde hace tiempo. En este caso, el compuesto objetivo clásico es el etileno (eteno), que representa un importante compuesto de partida para una serie de síntesis químicas. En procedimientos y dispositivos para la disociación de vapor térmica más recientes se emplean en medida creciente condiciones de disociación suaves (véase más adéante), ya que con éstas se pueden obtener en especial los denominados productos de valor, a modo de ejemplo propileno y butadieno, como rendimiento mejorado, como se explica más adelante. No obstante, en condiciones de disociación suaves, también se reduce la reacción de la hornada empleada, de modo que los compuestos contenidos en la misma pasan a la corriente de productos en cantidad relativamente elevada, y conducen a una dilución de los productos de valor. Esto se refiere también especialmente al aceite pirolítico explicado más adelante.

Mediante disociación de vapor térmica se pueden hacer reaccionar tanto gases, como etano, propano o butano, y mezclas correspondientes, como también hidrocarburos líquidos y mezclas de hidrocarburos, como condensados de gas natural, o fracciones procedentes de la elaboración de petróleo crudo, como por ejemplo nafta

Respecto a los dispositivos y a las condiciones de reacción empleados en particular en la disociación de vapor térmica, y respecto a las reacciones producidas, así como respecto a detalles de la técnica de refinería, remítase a artículos correspondientes en obras de consulta, como Zimmermann, H. y Walzl, R.: Ethylene. En: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, e Irion, W.W. und Neuwirth, O.S.: Oil Refining. En: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. También en el documento US 3 714 282 A y el documento US 6 743 961 B1 se dan a conocer procedimientos para la obtención de productos olefínicos.

Para la disociación de vapor térmica se emplean instalaciones con uno o varios hornos de disociación. Los hornos de disociación, junto con unidades de extención correspondientes e instalaciones post-conectadas para la elaboración de las corrientes de productos obtenidas, están integrados en instalaciones mayores, que se denominan en suma craqueadores de vapor, instalaciones olefínicas, instalaciones etilénicas, etc. Más adelante se explican detalladamente detalles de los hornos de disociación.

En esta solicitud, con el concepto hornada o también aplicación, se denomina una corriente que contiene hidrocarburos alimentada en forma líquida o gaseosa a un horno de disociación. Esta hornada se compone generalmente de mezclas de hidrocarburos que se alimentan a la instalación y se denominan carga cruda (como por ejemplo nafta), y en la mayor parte de los casos otras corrientes que contienen hidrocarburos, que se recirculan desde la instalación. Tales corrientes recirculadas se denominan también corrientes recicladas. La hornada se hace reaccionar al menos parcialmente en el horno de disociación. Directamente a la salida del horno de disociación, la hornada presente en la misma, transformada al menos parcialmente, se denomina corriente de productos de disociación, corriente de productos o gas de disociación.

En instalaciones para la disociación de vapor térmica, las corrientes recicladas se recirculan habitualmente al horno de disociación. Habitualmente, la hornada se transforma solo en parte en el horno de disociación. Con ello se indica tanto que no todos los compuestos reaccionan en la hornada, como también que los compuestos en la hornada no reaccionan completamente, o se efectúan reacciones secundarias y no se obtienen los productos finales deseados. Los productos de disociación, en caso dado tras una elaboración, se pueden separar y evacuar como producto final deseado, o emplear como corrientes recicladas, es decir, añadir de nuevo al horno.

Una magnitud importante en el craqueo de vapor térmico es la denominada agudeza de disociación (en inglés cracking severity), que describe las condiciones de disociación. Las condiciones de disociación son influidas en especial por la temperatura y el tiempo de residencia, así como las presiones parciales de hidrocarburos en el horno

de disociación y del vapor de agua empleado. También la composición de la hornada y el tipo de construcción de hornos de disociación empleados influyen sobre las condiciones de disociación. Debido a las cambiantes influencias de estos factores, las condiciones de disociación se describen normalmente a través de la proporción de propileno (propeno) respecto a etileno (proporción P/E), o la proporción de metano respecto a propileno (proporción M/P) en el gas de disociación, o bien en la corriente de productos de base ponderal (kg/kg). Cuanto menor es la proporción de propileno respecto a etileno, o cuanto mayor es la proporción de metano respecto a propileno, tanto más agudas son las condiciones de disociación que se presentan, mientras que con valores más elevados se presentan condiciones de disociación suaves. Las citadas proporciones son directamente dependientes de la temperatura, pero, en contrapartida a la temperatura real en o a la salida de un horno de disociación, se pueden medir mucho más exactamente, y emplear, a modo de ejemplo, como magnitud de regulación en un correspondiente procedimiento de regulación.

En la disociación de vapor térmica se producen, según hornada y condiciones de disociación, además del clásico compuesto objetivo etileno, se forman grandes cantidades y una pluralidad de productos secundarios, que se pueden separar y obtener correspondientemente del mismo modo. En este caso se trata, entre otros, de alquenos inferiores, como por ejemplo propileno, butenos y dienos, en especial butadienos, así como compuestos aromáticos, como por ejemplo benceno, tolueno y xilenos. Éstos poseen un valor económico relativamente elevado, de modo que es deseable su formación como los denominados productos de valor (en inglés high value products).

No obstante, además de los productos deseados, también se forman productos indeseables, como metano, bencina pirolítica y aceite pirolítica. La bencina pirolítica contiene productos de valor, y se puede elaborar en la instalación y también recircular como aplicación. Por el contrario, el aceite pirolítico se debe descargar convencionalmente solo en el límite de la instalación, y tiene apenas un valor reducido, ya que se emplea casi exclusivamente como medio de calefacción.

Entre otros por el documento DE 100 54 787 A1, el documento DE 100 40 208 A1, el documento DE 35 04 941 A1, el documento WO 2006/063201 A1, el documento US 3 839 484 A y el documento US 2009/272671 A1, son conocidos procedimientos y dispositivos para la disociación de vapor, en los que se pueden elaborar y recircular también fracciones aisladas, como aceite pirolítico, para alimentar las mismas a una utilización conveniente.

El documento DE 35 04 941 A1 da a conocer un procedimiento para la disociación de una aplicación de hidrocarburos, en el que se obtienen como productos una corriente rica en olefinas y un aceite pirolítico. El aceite pirolítico se descompone en una fracción pesada de aceite pirolítico y una fracción ligera de aceite pirolítico.

30 El documento US 2007/0090018 A1 da a conocer la integración de un procedimiento de hidrogenación y un procedimiento de disociación de vapor. Una aplicación que contiene aceite crudo, o una fracción residual del mismo, se somete a un procedimiento de tratamiento de hidrogenación y se alimenta a un craqueador de vapor para obtener un producto olefínico.

No obstante, existe además la necesidad de mejorar procedimientos correspondientes para la disociación de vapor térmica. En este caso se debe aumentar especialmente la fracción de productos de valor elevado.

#### Manifestación de la invención

10

15

20

25

35

40

45

50

En este contexto, la invención propone un procedimiento para la obtención de productos olefínicos mediante disociación de vapor térmica de una primera hornada de hidrocarburos en al menos un primer horno de disociación, y de una segunda hornada de hidrocarburos en al menos un segundo horno de disociación, transformándose la primera hornada en al menos un primer horno de disociación al menos parcialmente en una primera corriente de productos, y la segunda hornada en al menos un segundo horno de disociación al menos parcialmente en una segunda corriente de productos, y separándose de la primera corriente de productos un primer aceite pirolítico, y de la segunda corriente de productos un segundo aceite pirolítico, y elaborándose químicamente el primer aceite pirolítico al menos en parte. Además, a partir de la primera y a partir de la segunda corriente de productos se obtiene al menos un producto olefínico.

El procedimiento según la invención comprende las características de la reivindicación 1. Los acondicionamientos preferentes son respectivamente objeto de las reivindicaciones dependientes y de la siguiente descripción.

Según la invención, el procedimiento se distingue, entre otras cosas, por que el primer aceite pirolítico se elabora químicamente al menos en parte, y después se somete a disociación de vapor térmica al menos parcialmente en al menos un primer horno de disociación, se alimenta al menos a este primer horno de disociación, es decir, como corriente reciclada, y como al menos una parte de la hornada. Además está previsto reunir la primera y la segunda corriente de productos, tras la separación del primer y segundo aceite pirolítico, para dar una corriente de productos común, y tratar adicionalmente la misma de manera conjunta para la obtención de al menos un producto olefínico.

Además, según la invención está previsto accionar al menos un primer horno de disociación en condiciones de disociación diferentes, en especial más suaves, que el segundo horno de disociación, al menos uno. Es especialmente ventajoso, como se describe más adelante, accionar al menos un primer horno de disociación en condiciones de disociación suaves, y un segundo horno de disociación en condiciones de disociación normales. Los conceptos condiciones de disociación "suaves" y "normales" son comunes para el especialista, y se definen más detalladamente a continuación.

#### Ventajas de la invención

10

25

30

35

40

45

50

55

Por lo tanto, según la invención, al menos una parte del primer aceite pirolítico, que se separa con la corriente de al menos un primer horno de disociación de la primera corriente de productos, se elabora químicamente al menos en parte, y se recircula con la corriente de la elaboración química, la parte elaborada químicamente, al menos en parte, se devuelve al menos a un primer horno de disociación. En al menos un primer horno de disociación se hace reaccionar al menos parcialmente esta parte elaborada químicamente mediante disociación de vapor térmica. En al menos un primer horno de disociación, esta parte elaborada químicamente se transforma al menos en parte mediante disociación de vapor térmica.

Como se ha mencionado, el primer horno de disociación, al menos uno, según la invención se acciona en condiciones de disociación diferentes, en especial más suaves, que el segundo horno de disociación, al menos uno. Por lo tanto, un procedimiento correspondiente permite un tratamiento muy flexible de los hidrocarburos y las mezclas de hidrocarburos disponibles en correspondientes procedimientos, y precisamente tanto cargas crudas, como también correspondientes corrientes recicladas, en especial de aceite pirolítico. En este caso, en el ámbito de la presente invención se puede establecer un proceso cíclico, que incluye al menos un primer horno de disociación.

Como se explica aún en detalle a continuación, este horno de disociación, al menos uno, se puede accionar bajo condiciones de disociación suaves, que ocasionan que se formen productos de valor deseados mediante correspondiente disociación de vapor. Un primer aceite pirolítico, que se obtiene a partir de una corriente de gas de disociación del primer horno de disociación, al menos uno, y que contiene una fracción considerabie de compuestos no transformados en el primer horno de disociación, al menos uno, se puede elaborar químicamente y devolver de nuevo, al menos parcialmente al primer horno de disociación, al menos uno. De este modo, el procedimiento según la invención posibilita someter un aceite pirolítico elaborado correspondientemente, que se generó ya ciertamente bajo condiciones de disociación suaves, de nuevo a las condiciones de disociación suaves, de modo que los citados productos de valor se pueden formar adicionalmente, a modo de ejemplo a partir de los compuestos no transformados en un paso previo del primer horno de disociación, al menos uno, o compuestos obtenidos a partir del procedimiento de elaboración químico. Por lo tanto, el primer aceite pirolítico no se debe exponer forzosamente a condiciones de disociación normales, es decir, más agudas, en las que los citados productos de valor, en caso dado, ya no se forman, o se forman en menores cantidades. No obstante, una parte del primer aceite pirolítico se puede alimentar igualmente al menos a un segundo horno de disociación, que se acciona en condiciones de disociación normales, es decir, más agudas, a modo de ejemplo por motivos de capacidad.

Los productos de valor se pueden separar de la primera y la segunda corriente de productos del primero, al menos uno y del segundo horno de disociación, al menos uno, y extraer de una correspondiente instalación. La que, según la invención, al menos están presentes dos hornos de disociación diferentes (en forma del primero, al menos uno, y del segundo horno de disociación, al menos uno), además es posible disociar los componentes contenidos en la primera y en la segunda corriente de productos en cualquier fracción, según demanda en condiciones de disociación más suaves o más aqudas.

A modo de ejemplo puede ser ventajoso someter hidrocarburos con un índice de carbono de cuatro (pero, a modo de ejemplo, sin butadieno) o hidrocarburos con un número de carbonos de cinco y más (que comprende, a modo de ejemplo, bencina pirolítica), a condiciones de disociación más agudas que el primer aceite pirolítico elaborado, explicado anterirmente, a modo de ejemplo por que los correspondientes compuestos, en caso dado, no se transforman suficientemente en condiciones de disociación más suaves. Por el contrario, el segundo aceite pirolítico, que se obtiene en estas condiciones de disociación más agudas, posiblemente no es apropiado para la elaboración y disociación química en las condiciones de disociación suaves del mismo modo que el primer aceite pirolítico, ya que, en este caso, los compuestos contenidos en el mismo ya no se pueden transformar en los productos de valor deseados debido a la disociación más aguda (normal) efectuada previamente.

En caso necesario, al primer horno de disociación, al menos uno, se puede alimentar también una carga cruda distinta que al segundo horno de disociación, al menos uno, de modo que para diferentes cargas crudas se pueden emplear condiciones de disociación optimizadas respecto a su respectiva disociabilidad y a los productos deseados.

Por lo tanto, en el ámbito del procedimiento según la invención, para cada fracción de hidrocarburo y, en caso dado, para cada carga cruda, se puede seleccionar el horno más apropiado en cada caso, con la correspondiente agudeza de disociación, de modo que se puede optimizar en suma un procedimiento correspondiente respecto a los

hidrocarburos disponibles y a los productos deseados. En caso necesario, una instalación en la que está establecido el procedimiento según la invención se puede adaptar también a condiciones de mercado variables y similares.

Los procedimientos de disociación de vapor se llevan a cabo a escala comercial casi exclusivamente en reactores tubulares, en los que se pueden accionar tubos de reacción aislados (en forma de serpentines, los denominados bucles) o grupos de tubos de reacción correspondientes también en condiciones de disociación diferentes. Los tubos de reacción o grupos de tubos de reacción accionados bajo condiciones de disociación iguales o comparables, en caso dado también reactores tubulares accionados bajo condiciones de disociación homogéneas, se denominan a continuación horno de disociación. Por lo tanto, en el uso del lenguaje aquí empleado, un horno de disociación es una unidad estructural empleada para la disociación de vapor, que expone una hornada a condiciones de disociación iguales o comparables. Una instalación para la disociación de vapor puede presentar un o varios hornos de disociación de tal naturaleza.

5

10

15

20

25

30

40

45

55

Los conceptos "instalación para la disociación de vapor", "instalación de disociación de vapor", "instalación etilénica" y/o "instalación olefínica" se emplean como sinónimos en este caso. Según el uso del lenguaje empleado en este caso, las instalaciones correspondientes comprenden uno o varios hornos de disociación, que se accionan en condiciones de disociación iguales o diferentes, y se pueden alimentar con hornadas iguales o diferentes, así como una "instalación de separación" montada para la separación de un gas de disociación obtenido, o bien corriente de productos, que comprende típicamente una serie de columnas de destilación, y para la separación del gas de disociación está construida en varias fracciones en base a los puntos de ebullición de los hidrocarburos obtenidos. La instalación de separación está montada en especial para la separación del primer y el segundo aceite pirolítico, y para la elaboración adicional de la primera y la segunda corriente de productos. Como también se explica aún a continuación, la elaboración de la primera y la segunda corriente de productos y la obtención del primer y segundo aceite pirolítico se efectúan por separado.

Según la invención se emplean al menos dos de los hornos de disociación mencionados (al menos un primer y un segundo horno de disociación), aparte de los cuales no debe, aunque puede haber otro horno de disociación. Los hornos de disociación adicionales, presentes en caso dado, se pueden accionar en condiciones de disociación iguales o diferentes. Para poder hallar un diferenciación, en este caso se habla de una primera corriente de productos, que abandona el primer horno de disociación, al menos uno, y de un primer aceite pirolítico, que se separa de la primera corriente de productos. Correspondientemente, también se habla de una segunda corriente de productos, que abandona el segundo horno de disociación, al menos uno, y de un segundo aceite pirolítico, que se separa de la segunda corriente de productos. Tampoco en este caso se requieren otras corrientes de productos ni aceites pirolíticos, aunque éstos son generables en caso dado. Según la invención, el aceite pirolítico denominado primer aceite pirolítico se elabora químicamente, y después se somete al menos parcialmente a una disociación de vapor térmica en el primer horno de disociación, al menos uno.

La primera corriente de productos y la segunda corriente de productos se separan entre sí con la corriente del primer horno de disociación, al menos uno, y del segundo horno de disociación, al menos uno, también la obtención del primer aceite pirolítico y del segundo aceite pirolítico se efectúa por separado para la primera corriente de productos y la segunda corriente de productos.

En especial en el caso de un empleo de condiciones de disociación suaves en la disociación térmica de cargas crudas pesadas, se producen grandes cantidades de aceite pirolítico no deseado. Esto es un resultado de la reacción relativamente menor de aplicaciones pesadas en condiciones de disociación suaves. La calidad del aceite pirolítico de otras aplicaciones y condiciones de disociación es conocida por el especialista. En el caso de disociación suave de cargas crudas pesadas, el aceite pirolítico contiene muchos compuestos de hidrocarburo no transformados. Además contiene compuestos que se forman en las reacciones de disociación de vapor térmica. Por regla general, éstos son compuestos de hidrocarburo nafténicos y aromáticos con una proporción de hidrógeno respecto a carbono reducida. Estos compuestos son inapropiados como aplicación para una nueva disociación de vapor, de modo que el aceite pirolítico no se puede reciclar directamente. Debido a las fracciones de aceite pirolítico producido, relativamente elevadas, en la disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones suaves se reduce la rentabilidad del procedimiento, también con aumento simultáneo de la selectividad hacia los productos de valor explicados al inicio.

De este modo, si bien se desean por una parte condiciones de disociación suaves, ya que conducen a la formación intensificada de productos de valor, por otra parte éstas tienen el inconveniente de reacción reducida de compuestos de partida, y formación acrecentada de compuestos no transformables correspondientemente.

En el ámbito de la invención, ahora se identificó que un aceite pirolítico, que se produce en la disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones de disociación suaves, es de una calidad diferente que un aceite pirolítico que se obtiene en la disociación de cargas crudas (más ligeras) empleadas habitualmente bajo condiciones de disociación normales o suaves, o también en el caso de disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones de disociación normales. Un aceite pirolítico que se obtiene en la disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones de

disociación suaves, y cuya calidad se explicó anteriormente, se puede recircular al menos parcialmente como hornada, por consiguiente con ventajas especiales, tras una elaboración química. Según la invención, la recirculación se efectúa al primer horno de disociación, al menos uno, cuyas condiciones de disociación, preferentemente suaves, son especialmente apropiadas para una reacción. Como se ha mencionado, en una nueva disociación suave se pueden obtener otros productos de valor, lo que no sería posible, en caso dado, en un volumen correspondiente con una subsiguiente disociación más aguda.

5

10

15

20

25

40

Con el procedimiento según la invención, ahora se indica como se puede proceder con las grandes cantidades de aceite pirolítico, que se producen en la disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones de disociación suaves. Por consiguiente, con la invención se propone un procedimiento que posibilita accionar económicamente hornos de disociación con cargas crudas pesadas bajo condiciones de disociación pesadas.

Aunque las ventajas de la invencion se describieron y se describen bajo referencia a la disociación de vapor térmica de cargas crudas pesadas bajo condiciones de reacción suaves, las ventajas se muestran – aunque de manera menos pronunciada – si se emplea una carga cruda habitual y/o condiciones de disociación habituales. No obstante, el aceite pirolítico, en caso dado, no es de esta calidad especial descrita igualmente, sino que posiblemente contiene menos compuestos no transformados y menos compuestos diferentes, que son apropiados para una elaboración química, y en caso dado subsiguiente disociación suave, que un aceite pirolítico que se produce en la disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones de disociación suaves. También la cantidad de aceite pirolítico producida es posiblemente menor que en la disociación de cargas crudas pesadas bajo condiciones suaves. Qué medida adopta la diferente calidad del aceite pirolítico y la diferente cantidad de aceite pirolítico depende de la composición exacta de la carga cruda, y de las condiciones de disociación empleadas con exactitud.

Como se ha mencionado, el primer aceite pirolítico se recircula con la corriente de elaboración química según la invención, al menos parcialmente como hornada, al primer horno de disociación, al menos uno. La disociación de vapor térmica del primer aceite pirolítico recirculado, elaborado químicamente, tiene lugar en al menos una parte en el mismo horno de disociación del que procede la primera corriente de productos de la que se separó el mismo. Mediante el reciclaje, posible ahora tras la elaboración química, en especial en condiciones de disociación suaves, el aceite pirolítico se puede transformar casi completamente y hacer reaccionar en su mayor parte para dar productos de valor. También es concebible una recirculación al primer, al menos uno, y al segundo horno de disociación, al menos uno, lo que cubriría por la formulación que el primer aceite pirolítico se recircule con la corriente de la elaboración "al menos parcialmente" como hornada al primer horno de disociación, al menos uno.

La invención prevé que en el primer horno de disociación se conduce una carga cruda pesada, que presenta predominantemente hidrocarburos cuyos puntos de ebullición se sitúan por encima de 180°C. Los puntos de ebullición se sitúan en especial entre 180°C y 600°C. Si la carga cruda presenta predominantemente hidrocarburos con puntos de ebullición por encima de 180°C, se trata de una carga cruda pesada. Dentro de este intervalo total se pueden emplear también mezclas de hidrocarburos con intervalos de ebullición divergentes, a modo de ejemplo con intervalos de ebullición de 180 a 360°C, o de 240 a 360°C, o bien 180 a 240°C, o con intervalos de ebullición por encima de 360°C.

Como carga cruda se emplean en especial mezclas de hidrocarburos que se producen en la elaboración de petróleo crudo. Por lo tanto, son especialmente apropiadas las denominadas mezclas de hidrocarburos pesadas o de punto de ebullición elevado en forma de destilados medios, como por ejemplo querosina o aceite Diesel, aceites gaseosos atmosféricos, aceites gaseosos de vacío y/o mezclas derivadas de los mismos procedentes de la elaboración de petróleo crudo. También son apropiadas fracciones de petróleo crudo sometidas a un paso de hidrogenación, como por ejemplo el denominado residuo de hidrocraqueador, aceite gaseoso de vacío hidrogenado o aceite no convencional de un hidrocraqueador. No obstante, también se puede emplear cualquier otra mezcla de hidrocarburos que presente propiedades comparables, por ejemplo mezclas de hidrocarburos biógenas o sintéticas.

En el caso de destilados medios se trata de los denominados aceites gaseosos ligeros y pesados, que se pueden emplear como materiales de partida para la obtención de aceites combustibles y Diesel ligeros, así como de combustible pesado. Los compuestos contenidos presentan puntos de ebullición de 180 a 360°C. Preferentemente se trata de compuestos predominantemente saturados, que se pueden transformar mediante disociación de vapor térmica. Las fracciones de hidrocarburo con un punto de ebullición por encima de 360°C no se obtienen habitualmente mediante destilación atmosférica, ya que a estas temperaturas se puede producir descomposición. Éstas se denominan residuos atmosféricos, y se pueden elaborar adicionalmente mediante destilación en vacío. En este caso, la invención comprende respectivamente el empleo de fracciones obtenidas directamente mediante procedimientos de separación por destilación conocidos, y correspondientes residuos, pero también el empleo de fracciones derivadas de las mismas en cada caso, a modo de ejemplo mediante procedimientos de hidrogenación.

55 Son ejemplos de mezclas de hidrocarburos pesadas, entre otros, querosina, aceite Diesel, aceite ligero, pesado y de vacío (a modo de ejemplo Atmospheric Gas Oil, AGO, o bien Vacuum Gas Oil, VGO), así como correspondientes mezclas tratadas mediante los citados procedimientos de hidrogenado, y/o residuos de una unidad de hidrogenación

(también denominada Hydrotreater, a modo de ejemplo Hydrotreated Vacuum Gas Oil, HVGO, Hydrocracker Residue, HCR, o bien Unconverted Oil, UCO).

Ventajosamente, mediante la elaboración química de hidrocarburos del primer aceite pirolítico se aumenta la proporción de hidrógeno respecto a carbono al menos en una parte de los hidrocarburos, recirculándose con la corriente la parte del primer aceite pirolítico, en el que se aumentó previamente la proporción de hidrógeno respecto a carbono, al menos parcialmente como hornada. Por lo tanto, el objetivo preferente de la elaboración química es desplazar la proporción de hidrógeno respecto a carbono hacia valores más elevados en el primer aceite pirolítico, o al menos en una parte del primer aceite pirolítico. La fracción del primer aceite pirolítico, que presenta, tras la elaboración química, una proporción de hidrógeno respecto a carbono más elevada que antes de la elaboración química, se conduce ahora como corriente reciclada al primer horno de disociación, al menos uno. Éste es apropiado especialmente para la disociación suave.

10

15

35

50

Este aumento de la proporción de hidrógeno respecto a carbono es posible mediante un aumento del número de hidrógenos, o medio reducción del número de carbonos en los hidrocarburos que forman el primer aceite pirolítico. Lo primero se efectúa en procedimientos de hidrogenado, lo último mediante procedimientos que posibilitan generar y separar fracciones que contienen carbono e hidrocarburos que presentan muchos carbonos (es decir, una baja proporción de hidrógeno respecto a carbono) en relación con hidrógeno. Un ejemplo de estos últimos es el procedimiento de coquefacción. Ambas posibilidades se pueden combinar también. Los procedimientos concretos para la separación y para la elaboración son conocidos por el especialista, y se emplean habitualmente en refinerías.

En un acondicionamiento de la invención especialmente ventajoso se emplea un procedimiento de hidrogenación como procedimiento de elaboración químico. Tras el paso por el procedimiento de hidrogenado, al menos algunos de los compuestos contenidos en la primera fracción de aceite pirolítico, y correspondientemente hidrogenados, son apropiados para una disociación de vapor térmica, en especial en condiciones de disociación suaves. Los procedimientos de hidrogenación son procedimientos en los que se añade hidrógeno. Mediante la reacción de hidrocarburos con hidrógeno, por regla general en presencia de un catalizador, se efectúa un desplazamiento de la proporción de hidrógeno respecto a carbono hacia valores más elevados. Adicionalmente, la proporción de hidrógeno respecto a carbono en el primer aceite pirolítico, o bien en el primer aceite pirolítico ya elaborado al menos parcialmente, se puede mejorar separándose fracciones con proporciones hidrógeno a carbono desfavorables. A los procedimientos de hidrogenado pertenecen, a modo de ejemplo, el hidrotratamiento, la hidrogenación de compuestos aromáticos, y también los procedimientos de hidrocraqueo. Los procedimientos para la hidrogenación son bastante conocidos por refinerías e instalaciones olefínicas.

De manera alternativa, o también complementaria, también entran en consideración procedimientos sin adición de hidrógeno. En estos procedimientos, la proporción de hidrógeno respecto a carbono se desplaza dentro de los hidrocarburos empleados (es decir, en este caso: dentro del primer aceite pirolítico o dentro de una parte del primer aceite pirolítico). En este caso se producen corrientes de hidrocarburo con proporciones hidrógeno a carbono más reducidas y más elevadas. Tales procedimientos son bastante conocidos por la técnica de refinería. Tras una separación de hidrocarburos con proporciones hidrógeno a carbono elevadas, éstos se pueden recircular al primer horno de disociación, al menos uno. A tal efecto se pueden emplear en especial procedimientos de coquefacción, craqueo catalítico de fluido residual y/o de saturación de compuestos aromáticos. Estos procedimientos son conocidos por el sector de la técnica de refinería, y habituales en el mismo.

Resultan ventajas especiales si la elaboración química del primer aceite pirolítico se efectúa en una refinería. Por lo tanto, la instalación etilénica está unida ventajosamente a correspondientes unidades de elaboración de una refinería. Mediante esta unión resultan efectos sinérgicos económicos significativos, ya que se aumenta el grado de integración de correspondientes instalaciones, y se pueden emplear productos, alternantemente como mezclas de empleo en cada caso, en las correspondientes instalaciones. Mediante una utilización común de unidades de elaboración, también los costes de inversión permanecen en el ámbito habitual. No obstante, las unidades necesarias para la elaboración química no deben ser necesariamente unidades de una refinería, también pueden estar y se pueden accionar dentro de una instalación etilénica.

Como aceite pirolítico, por lo tanto también como el primer y segundo aceite pirolítico mencionado, en instalaciones etilénicas se separa habitualmente una mezcla de hidrocarburos que presenta predominantemente compuestos con un punto de ebullición de más de 200°C.

La selectividad en el sentido de productos de valor explicados inicialmente y propileno se aumenta significativamente, bajo formación de metano reducida al mismo tiempo, si la disociación de vapor térmica se lleva a cabo bajo condiciones de disociación suaves. Se presentan condiciones de disociación suaves si se alcanza una proporción de propileno respecto a etileno de más de 0,7 kg/kg a la salida del horno de disociación.

55 Según la invención, en el primer horno de disociación, al menos uno, al que se alimenta la primera hornada, y en el que se transforma la misma al menos parcialmente, dominan condiciones de disociación que conducen a una

proporción de propileno respecto a etileno de 0,7 a 1,6 kg/kg, preferentemente de 0,8 a 1,4 kg/kg, de modo especialmente preferente de 0,85 a 1,2 kg/kg. Tales condiciones de disociación se denominan condiciones de disociación suaves en esta solicitud. Se presentan condiciones de disociación suaves, a modo de ejemplo, también con una proporción de propileno respecto a etileno de 0,7 a 0,8 kg/kg, 0,8 a 0,9 kg/kg, 0,9 a 1,0 kg/kg, 1,0 a 1,1 kg/kg, 1,1 a 1,2 kg/kg, 1,2 a 1,3 kg/kg o 1,3 a 1,4 kg/kg. En este caso, las ventajas de la invención citadas anteriormente se muestran de manera especialmente marcada. Las condiciones de disociación son influenciadas en especial por la temperatura y el tiempo de residencia, así como las presiones parciales de hidrocarburos y del vapor de agua. También la composición de las mezclas de hidrocarburos empleadas como aplicación y el tipo de construcción de hornos de disociación empleados influyen sobre las condiciones de disociación. Debido a las influencias recíprocas de estos factores, las condiciones de disociación, habitualmente en el caso de aplicaciones líquidas, se determinan a través de la proporción de propileno respecto a etileno en el gas de disociación, o bien en la corriente de productos.

Como se ha mencionado, en el ámbito de esta invención se entiende por un horno de disociación una unidad de disociación en la que las condiciones de disociación están determinadas. Es posible que en un horno total se presente una subdivisión en dos o más hornos de disociación. Entonces se habla frecuentemente de células de horno. Varias células de horno que pertenecen a un horno total presentan generalmente zonas de radiación independientes entre sí, y una zona de convección común, así como una extracción de humos común. En estos casos, cada célula de horno se puede accionar con condiciones de disociación propias. Por consiguiente, cada célula de horno es una unidad de disociación, y en este caso se denomina, por consiguiente, horno de disociación. El horno total presenta entonces varias unidades de disociación, expresado de otro modo presenta varios hornos de disociación. Si se presenta solo una célula de horno, ésta es la unidad de disociación, y por lo tanto el horno de disociación. Los hornos de disociación se pueden reunir en grupos, que se abastecen, a modo de ejemplo, con la misma aplicación. Las condiciones de los hornos de disociación dentro de un grupo de hornos se ajustan iguales o similares por regla general.

Como se ha explicado inicialmente, la proporción de propileno respecto a etileno en la disociación de vapor térmica resulta de una serie de factores de influencia diferentes, en los que juega un papel importante la temperatura de salida del horno de disociación, es decir, la temperatura al abandonar el serpentir del reactor empleado (en inglés coil outlet temperature). La temperatura de salida del horno de disociación se sitúa ventajosamente entre 680 y 820°C, preferentemente entre 700 y 800°C, y de modo más preferente entre 710 y 780°C, de modo especialmente preferente entre 720 y 760°C, para la reacción al menos parcial de la hornada en las condiciones de disociación suaves expuestas.

En el primer horno de disociación, al menos uno, se puede emplear además una dilución de vapor relativamente reducida. Esto reduce la cantidad de vapor de dilución necesaria y ahorra energía. No obstante, una dilución de vapor más reducida no es estrictamente necesaria para que se muestren las ventajas esenciales de la invención. En este caso se emplean ventajosamente 0,15 a 0,8 kg de vapor de agua por kg de hidrocarburo en la hornada.

Ya que, según la invención, varios hornos de disociación (o también células de horno) se pueden accionar de diferente manera, se debe procurar conducir los gases de disociación, que se obtienen en la disociación de vapor térmica bajo condiciones suaves o/y de cargas crudas pesadas (es decir, la primera corriente de productos), a una unidad de elaboración propia, en la que se efectúa, entre otras cosas, la separación del primer aceite pirolítico de la corriente de productos. Los gases de disociación que se obtienen, a modo de ejemplo, en la disociación de vapor térmica bajo condiciones de disociación normales o/y de cargas crudas habituales (como por ejemplo nafta) (a modo de ejemplo una segunda corriente de productos de uno o varios segundos hornos de disociación), se conducen igualmente a una (segunda) unidad de elaboración propia, en la que se separa, entre otros, el segundo aceite pirolítico de la segunda corriente de productos. El primer y el segundo aceite pirolítico, que se diferencian en su calidad, se pueden mantener separados de este modo. Esto es ventajoso, ya que se recomienda alimentar solo el primer aceite pirolítico, que se basa en una disociación de alimentación cruda pesada o/y una disociación bajo condiciones de disociación suaves, a una elaboración química, y después especialmente a una disociación suave. En caso dado, esto sería poco rentable para el segundo aceite pirolítico. Con la corriente se pueden reunir entonces la primera y la segunda corriente de productos, liberadas del respectivo aceite pirolítico, y tratar adicionalmente en una unidad de elaboración común.

Por lo tanto, en una instalación etilénica se accionan, a modo de ejemplo, los primeros hornos de disociación bajo condiciones suaves con alimentación cruda pesada, y los segundos hornos de disociación bajo condiciones de disociación normales (o también suaves) con nafta como carga cruda (o también otra carga cruda, o por ejemplo también una carga cruda pesada), para ajustar las ventajas según la invención en un desarrollo especial, las primeras y segundas corrientes de productos de los hornos de disociación accionados de diferente manera se deben reunir tras la separación del primer y segundo aceite pirolítico. Por consiguiente, en tal instalación etilénica son ventajosas y razonables para un funcionamiento económico dos columnas de aceite (una primera y una segunda columna de aceite). En este caso, con el concepto "columna de ácido" se entiende una unidad de separación por medio de la cual, contra la corriente de un fraccionamiento adicional esencial de las corrientes de productos, se puede separar respectivamente el aceite pirolítico a partir de las mismas. Por lo tanto, el verdadero fraccionamiento

en las fracciones de productos, a modo de ejemplo la obtención de etileno, etc, se puede efectuar tras la separación del aceite pirolítico y la reunión de las fracciones de corrientes de productos remanentes a continuación. Una columna de ácido está configurada, a modo de ejemplo, como columna de destilación, y separa el aceite pirolítico de otros componentes de las corrientes de productos en base a su punto de ebullición elevado.

Con la corriente, tras la separación del primer y segundo aceite pirolítico, como se ha mencionado, se reúnen las primeras y segundas corrientes de productos, de modo que los procesos subsiguientes se efectúan conjuntamente, y las siguientes unidades de instalación son necesarias solo una vez. El primer aceite pirolítico, que se separó de la primera corriente de productos del primer horno de disociación (o de los primeros hornos de disociación) bajo condiciones de disociación suaves, según la invención, se devuelve en este caso al primer horno de disociación (o los primeros hornos de disociación) preferentemente con condiciones de disociación suaves. A modo de ejemplo, los primeros hornos de disociación se pueden accionar bajo condiciones de disociación suaves con carga cruda pesada, y los segundos hornos de disociación se pueden accionar bajo condiciones de disociación normales, igualmente con carga cruda pesada. El primer aceite pirolítico, que se separó de la primera corriente de productos del primer horno de disociación (o los primeros hornos de disociación) bajo condiciones suaves, se devuelve en este caso ventajosamente al primer horno de disociación (o los primeros hornos de disociación) con condiciones de disociación suaves.

Por lo tanto, en el accionamiento de dos o más hornos de disociación en diferentes condiciones de disociación y/o diferentes hornadas, se obtienen ventajosamente al menos dos aceites pirolíticos diferentes. Las corrientes de productos liberadas de los aceites pirolíticos se reúnen ventajosamente a continuación, y se tratan adicionalmente de manera conjunta. Por lo tanto, la instalación etilénica presenta preferentemente dos columnas de aceite. Tras la separación de los aceites pirolíticos es ventajosa una reunión de las corrientes, ya que los pasos de elaboración que se efectúan con la corriente se pueden efectuar conjuntamente, mediante lo cual los costes de inversión permanecen en el ámbito habitual.

20

35

40

45

50

55

En un acondicionamiento ventajoso de la invención, en el que, como se ha mencionado, una segunda hornada se transforma en una segunda corriente de productos en al menos un segundo horno de disociación para la disociación de vapor térmica, separándose de la segunda corriente de productos un aceite pirolítico, éste no se elabora químicamente. En este acondicionamiento ventajoso de la invención, en el segundo horno de disociación, al menos uno, dominan condiciones de disociación o/y al segundo horno de disociación, al menos uno, se conduce una segunda carga cruda, que tiene por consecuencia que el segundo aceite pirolítico separado de la segunda corriente de productos es de una calidad tal, que no es apropiado, o lo es de manera deficiente, para una recirculación – incluso tras una elaboración química. Por lo tanto, el segundo aceite pirolítico se evacúa de la instalación etilénica según la invención.

Según la invención, como se ha mencionado varias veces, el primer aceite pirolítico se devuelve al menos parcialmente como hornada al primer horno de disociación, al menos uno. No obstante, también es ventajoso devolver el primer aceite pirolítico parcialmente al segundo horno de disociación (esto es, en la proporción en la que no se devuelve al primer horno de disociación). Anteriormente se encuentran en el texto datos más detallados y también ejemplos.

En un acondicionamiento ventajoso de la invención, el segundo horno de disociación, al menos uno, se acciona con condiciones de disociación que conducen a una proporción de propileno respecto a etileno de 0,3 kg/kg a 1,6 kg/kg, preferentemente de 0,35 a 1,5 kg/kg, en la corriente de productos ulterior a la salida del horno de disociación adicional. En especial el segundo horno de disociación se acciona con condiciones de disociación que conducen a una proporción de propileno respecto a etileno de 0,3 kg/kg a 0,75 kg/kg, preferentemente de 0,35 a 0,6 kg/kg, que se denominan generalmente condiciones de disociación normales. Si en la instalación etilénica se encuentra al menos un horno de disociación con condiciones de disociación normales, a éstos se pueden conducir ventajosamente las corrientes de reciclado, que son más apropiadas para condiciones de disociación normales.

En un acondicionamiento de la invención especialmente preferente, a este segundo horno de disociación, al menos uno, se conducen nafta y/o condensados de gas natural como carga cruda. No obstante, a este segundo horno de disociación se puede conducir en principio cualquier carga cruda. Además de nafta y condensados de gas natural, también son apropiadas cargas crudas pesadas, como se indicaron ya anteriormente con más exactitud, así como, por ejemplo, LPG u otras cargas crudas. Anteriormente se expuso ya qué carga cruda se disocia en qué condiciones de disociación en el segundo horno de disociación, para que sea ventajoso reunir las corrientes de productos con la corriente de separación del primer y segundo aceite pirolítico.

Además es ventajoso alimentar corrientes de reciclado a este segundo horno de disociación. A tal efecto, a partir de la corriente de productos reunida desde la primera y segunda corriente de productos se obtienen los productos de valor etileno y propileno, y se separa una fracción con hidrocarburos con un índice de carbono de cuatro, así como bencina pirolítica. A partir de éstas se pueden obtener igualmente productos de valor (a modo de ejemplo butadieno y compuestos aromáticos). Las fracciones remanentes en este caso se alimentan ventajosamente como corrientes

de reciclado al segundo horno de disociación como aplicación. Por lo tanto, el resto de la elaboración de la fracción de hidrocarburos con cuatro carbonos y el resto de la elaboración de la bencina de pirólisis se conducen al segundo horno de disociación como aplicación.

En otra ejecución ventajosa de la invención, la aplicación del segundo horno de disociación, al menos uno, está constituida exclusivamente por corrientes de reciclado. Por lo tanto, al segundo horno de disociación, al menos uno, se conduce ventajosamente como aplicación el resto de la elaboración de la fracción de hidrocarburos con cuatro carbonos y el resto de la elaboración de la bencina pirolítica. En este caso no se alimenta carga cruda al segundo horno de disociación.

Breve descripción del dibujo

5

15

20

25

30

35

10 El procedimiento según la invención en acondicionamiento especialmente ventajoso se debe explicar más detalladamente por medio de diagramas de proceso que muestran los pasos de proceso esenciales de procesos según la invención y no según la invención.

A tal efecto, la figura 1 muestra en representación esquemática un procedimiento conocido para la obtención de productos olefínicos. La figura 2 muestra en representación esquemática los pasos esenciales de un procedimiento adicional. La figura 3 y la figura 4 muestran los pasos esenciales de un acondicionamiento especialmente ventajoso de la invención en representación esquemática.

El diagrama de proceso esquemático 100 de la figura 1 para el procedimiento conocido comprende un horno de disociación 1, en el que se conduce una carga cruda A' (a modo de ejemplo nafta o una carga cruda pesada), así como las corrientes de reciclaje C y D como hornada. En el horno de disociación 1 se calienta la hornada en una zona de convección y una zona de radiación, y se hace reaccionar la misma al menos parcialmente. Se añade vapor de aqua al horno de disociación 1.

Del horno de disociación 1 sale una corriente de productos F', que se denomina también corriente de gas de disociación directamente a la salida del horno de disociación 1. En la salida del horno de disociación 1, la corriente de gas de disociación presenta una temperatura que se sitúa, a modo de ejemplo, entre 840 y 900°C. La proporción propileno/etileno se sitúa generalmente en 0,35 a 0,6 kg/kg en condiciones de disociación habituales (normales).

Tras una primera extinción (no representada) se elabora la corriente de productos F' en una unidad de elaboración (en inglés: Processing Unit) 4. De la unidad de elaboración 4 se obtienen como productos esenciales, o bien fracciones de productos G a O, las siguientes fracciones: hidrógeno G, lejía residual H, metano I, etileno K, propileno L, hidrocarburos X con un índice de carbono de 4, así como bencina pirolítica Y. En este caso se obtiene además aceite pirolítico P\*.

Los hidrocarburos gaseosos X con un índice de carbono de 4 se tratan adicionalmente en una unidad de elaboración C4 5, que se utiliza para la elaboración de hidrocarburos con un índice de carbono de 4. Tal unidad de elaboración C4 5 trata adicionalmente la fracción con un índice de carbono de 4 de modo que se pueden evacuar butadienos M. Los hidrocarburos restantes con un índice de carbono de 4 forman una corriente de reciclado C, que se devuelve al horno de disociación 2.

La bencina pirolítica Y, que comprende hidrocarburos con un índice de carbono de 5 y superior, se elabora adicionalmente en una unidad de elaboración de bencina pirolítica 6, y se descargan compuestos aromáticos N e hidrocarburos O con un índice de carbono, a modo de ejemplo, de más de 9. Los demás hidrocarburos con un índice de carbono de 5 y superior se devuelven al horno de disociación 1 como corriente de reciclado D.

- La unidad de elaboración 4, así como la unidad de elaboracion C4 5 y la unidad de elaboración de bencina pirolítica 6, comprenden unidades habituales para la elaboración subsiguiente de la corriente de productos F', o bien de productos o fracciones de productos que sirven para la realización de diversos pasos de proceso, como por ejemplo compresión, condensación y refrigeración, secado, destilación y fraccionamiento, extracción e hidrogenación. Los pasos de proceso son habituales en instalaciones olefínicas y conocidos por el especialista.
- El diagrama de proceso esquemático 10 de la figura 2 muestra un procedimiento adicional y sus pasos de proceso esenciales. En este caso, para mostrar las diferencias con un procedimiento según la invención, que está explicado en ejecuciones especialmente ventajosas en las figuras 3 y 4, se emplean los conceptos "primera" carga cruda, "primer" horno de disociación, "primera" corriente de productos y "primer" aceite pirolítico, mientras que en el procedimiento explicado en la figura 2 no se están presentes una "segunda" carga cruda, un "segundo" horno de disociación, una "segunda" corriente de productos, ni un "segundo" aceite pirolítico.

En este caso se alimenta una primera carga cruda A a un primer horno de disociación 2. En este caso se trata en especial de una mezcla de hidrocarburos pesada. Del primer horno de disociación 2 sale una primera corriente de

productos, en este caso denominada F. La primera corriente de productos F presenta una temperatura que se sitúa ventajosamente entre 700 y 800°C. En este caso, la proporción propileno/etileno se situa ventajosamente entre 0,7 y 1,5 kg/kg. Por lo tanto, en el segundo horno de disociación 2 se disocia una carga cruda pesada bajo condiciones de disociación suaves. La primera corriente de productos F se elabora adicionalmente a su vez en una unidad de elaboración 4, como se explica anteriormente. De este modo, la unidad de elaboración 4, como se ha descrito igualmente, conduce también a las fracciones de producto G a O. También las fracciones de producto X e Y se elaboran adicionalmente en las unidades de elaboración especiales 5 y 6, donde, como se ha descrito anteriormente, además de los butadienos M y los compuestos aromáticos N, se obtienen y se descargan también los hidrocarburos con un índice de carbono de más de 9, mientras que los demás hidrocarburos con un índice de carbono de cuatro forman la corriente de reciclado C, y los hidrocarburos restantes con un índice de carbono de cinco y superior forman la corriente de reciclado D. Las corrientes de reciclado C y D se devuelven al horno de disociación 2.

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

No obstante, en contrapartida al procedimiento descrito en la figura 1, el aceite pirolítico P (en este caso denominado "primer" aceite pirolítico) no se evacúa ahora. El primer aceite pirolítico P se elabora químicamente y se devuelve al menos parcialmente al primer horno de disociación 2. A tal efecto, el primer aceite pirolítico P se alimenta a una unidad de elaboración de aceite pirolítico 7, y la fracción P' elaborada se devuelve al primer horno de disociación 2, mientras que la fracción P" se desecha. Como se ha explicado, en el caso de la unidad de elaboración de aceite pirolítico 7 se trata, a modo de ejemplo, de una unidad de hidrogenación de una instalación de refinería no representada.

Los diagramas de proceso esquemáticos 20 y 21 de las figuras 3 y 4 meustran ahora el procedimiento según la invención en acondicionamientos especialmente ventajosos con los pasos de proceso esenciles. A tal efecto, la figura 3 muestra pasos de proceso iguales y similares que la figura 2. A continuación se describen complementos y divergencias.

Adicionalmente al primer horno de disociación 2, está presente un segundo horno de disociación 1. En el segundo horno de disociación 1 tiene lugar una disociación de vapor térmico de una segunda carga cruda A<sup>c</sup>.

No obstante, las corrientes de producto F y F' se mantienen por separado tras la salida del primer horno de disociación 2 y del segundo horno de disociación 1, y se alimentan respectivamente a una unidad de elaboración parcial 42, o bien 41. En ésta tienen lugar los primeros pasos de elaboración. En la unidad de elaboración parcial 41 se separa el segundo aceite pirolítico P\* de la segunda corriente de productos F', que procede del segundo horno de disociación 1. En la unidad de elaboración parcial 42 se separa el primer aceite pirolítico P de la primera corriente de producto F, que procede del primer horno de disociación 2. En el caso de las unidades de elaboración parcial 41 y 42 se trata preferentemente de columnas de aceite. Tras separación del primer y segundo aceite pirolítico P\* y P, las corrientes de producto se reúnen y se tratan adicionalmente en la unidad de elaboración 43, de modo que los productos mencionados anteriormente se pueden evacuar. Mientras que el segundo aceite pirolítico P\* se evacúa, el primer aceite pirolítico P se elabora químicamente, para lo cual se alimenta a la unidad de elaboración de aceite pirolítico 7, y la parte elaborada químicamente P' se devuelve a los segundos hornos de disociación 1, como también a los primeros hornos de disociación 2, mientras que la parte P" producida en la elaboración química se desecha y se evacúa. Por lo tanto, según la invención, la parte P' elaborada químicamente se devuelve al menos parcialmente al primer horno de disociación 2. Otra parte (representada a trazos) se puede conducir también al segundo horno de disociación 1. Por el contrario, las corrientes de reciclado C y D se devuelven ventajosamente al segundo horno de disociación 1.

Adicionalmente, en un acondicionamiento de la invención especialmente ventajoso puede estar previsto otro horno de disociación (no representado) para aplicación gaseosa, al que se pueden conducir hidrocarburos gaseosos saturados con un índice de carbono de 2 o 3, que se obtienen en la unidad de elaboración 4, o bien 43. En este punto de debe poner nuevamente de relieve que los hornos de disociación mostrados en los diagramas de proceso pueden estar presentes también varias veces en la instalación etilénica.

La figura 4 muestra otro acondicionamiento de la invención especialmente ventajoso. En contrapartida al acondicionamiento descrito en la figura 3, en este caso se alimenta la carga cruda A únicamente al primer horno de disociación 2. En el ejemplo representado no se conduce una carga cruda al segundo horno de disociación 1. Del mismo modo, también se puede alimentar al segundo horno de disociación 1 una correspondiente carga cruda A', como muestra la figura 3 en la parte superior. A los segundos hornos de disociación 1 se conducen las corrientes de reciclado C y D. La parte elaborada químicamente P' del primer aceite pirolítico, como se explica ya en la figura 3, se puede devolver a los primeros hornos de disociación 2, o tanto a los segundos hornos de disociación 1, como también a los primeros hornos de disociación 2, según la invención. En la figura 4 se ilustra únicamente una recirculación a los primeros hornos de disociación 2. De este modo, en este caso también corresponde a la invención una recirculación al menos parcial al primer horno de disociación 2. La configuración de proceso restante coincide con el control de proceso según la figura 3.

### Lista de signos de referencia

- 1 Segundo horno de disociación (preferentemente condiciones de disociación normales)
- 2 Primer horno de disociación (preferentemente condiciones de disociación suaves)
- 4, 43 Unidades de elaboración
- 5 41, 42 Unidades de elaboración parcial (preferentemente columnas de aceite)
  - 5 Unidad de elaboración C4
  - 6 Unidad de elaboración de bencina pirolítica
  - 7 Unidad de elaboración de aceite pirolítico
- 10 Diagrama de proceso esquemático para un procedimiento conocido
  - 10 Diagrama de proceso esquemático para un procedimiento adicional
  - 20, 21 Diagrama de proceso esquemático para acondicionamientos especialmente preferentes del procedimiento según la invención
- 15 A, A' Cargas crudas
  - C, D Corrientes de reciclado
  - F, F' Corrientes de gas de disociación
  - G-O Productos
  - P, P\* Aceites pirolíticos
- 20 P', P" Fracciones de aceite pirolítico tras la elaboración química
  - X, Y Fracciones de producto

#### **REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la obtención de productos olefínicos mediante disociación de vapor térmica de una primera hornada de hidrocarburos en al menos un primer horno de disociación (2) y una segunda hornada de hidrocarburos en al menos un segundo horno de disociación (1), transformándose la primera hornada en el primer horno de disociación (2), al menos uno, al menos parcialmente en una primera corriente de productos (F), y la segunda hornada en el segundo horno de disociación, al menos uno, (1), al menos parcialmente en una segunda corriente de productos (F'), obteniéndose a partir de la primera corriente de productos (F) un primer aceite pirolítico (P) y a partir de la segunda corriente de productos un segundo aceite pirolítico (P\*), y elaborándose químicamente el primer aceite pirolítico (P) al menos en parte, caracterizado por que el primer aceite pirolítico (P) se devuelve con la corriente de la elaboración química, al menos parcialmente como hornada (P') al primer horno de disociación (2), al menos uno, por que el segundo aceite pirolítico (P\*) se evacúa de la instalación para la disociación de vapor empleada para la puesta en práctica del procedimiento, por que la primera y la segunda corriente de productos (F, F') se reúnen con la corriente de la separación del primer y del segundo aceite pirolítico (P, P\*) para dar una corriente de productos común, y ésta se trata adicionalmente en común bajo obtención de al menos un producto olefínico (K, L), y por que el primer horno de disociación (2), al menos uno, y el segundo horno de disociación, al menos uno (1), se accionan en diferentes condiciones de disociación, comprendiendo la primera hornada, que se conduce al primer horno de disociación (2), al menos uno, una carga cruda (A), que presenta predominantemente hidrocarburos cuyos puntos de ebullición se sitúan por encima de 180°C y/o en el primer horno de disociación, al que se alimenta la primera hornada y en la que se transforma la misma al menos parcialmente, dominan condiciones de disociación que conduce a una proporción de propileno respecto a etileno de 0,7 a 1,6 kg/kg.

5

10

15

20

25

50

- 2.- Procedimiento según una la reivindicación 1, caracterizado por que el segundo aceite pirolítico (P\*) no se elabora químicamente.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una fracción del primer aceite pirolítico (P) no devuelta como hornada (P') al primer horno de disociación (2), al menos uno, se devuelve con la corriente de la elaboración química, al menos parcialmente como hornada (P'), al segundo horno de disociación (1), al menos uno.
  - 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como carga cruda pesada (A) se emplean mezclas de hidrocarburos que se producen en la elaboración de petróleo crudo, a modo de ejemplo querosina, aceite Diesel, aceites gaseosos atmosféricos y/o aceites gaseosos de vacío.
- 30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que mediante la elaboración química (7) se aumenta la proporción de hidrógeno respecto a carbono de al menos una parte de hidrocarburos del primer aceite pirolítico (P), devolviéndose con la corriente la parte (P') del primer aceite pirolítico, en el que se aumentó previamente la proporción de hidrógeno respecto a carbono, al menos en parte como hornada.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que para el aumento de la proporción de hidrógeno respecto a carbono se emplean procedimientos de hidrogenación, en especial procedimientos de hidrotratamiento, hidrocraqueo y/o hidrogenación de compuestos aromáticos, y/u otros procedimientos sin adición de hidrógeno, en especial procedimientos de coquefacción, craqueo catalítico de fluido residual y/o de saturación de compuestos aromáticos.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la elaboración química del primer aceite pirolítico (P) se efectúa en una refinería.
  - 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el primer horno de disociación (2), al menos uno, se acciona con condiciones de disociación que corresponden a una proporción de propileno respecto a etileno de 0,7 kg/kg a 1,6 kg/kg, en especial de 0,8 a 1,5 kg/kg, en la primera corriente de productos (F) a la salida del primer horno de disociación (2), al menos uno.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la primera corriente de productos (F) a la salida del primer horno de disociación (2), al menos uno, presenta una temperatura entre 680°C y 820°C.
  - 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la instalacion etilénica presenta dos columnas de aceite (41, 42), que están ajustadas para separar el primer aceite pirolítico (P) a partir de la primera corriente de productos (F), y el segundo aceite pirolítico (P\*) a partir de la segunda corriente de productos (F').
  - 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el segundo horno de disociación (1) se acciona con condiciones de disociación que corresponden a una proporción de propileno respecto

a etileno de 0,3 kg/kg a 1,6 kg/kg, preferentemente de 0,35 a 1,5 kg/kg, en la segunda corriente de productos (F') a la salida del segundo horno de disociación (1), al menos uno.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a partir de la primera y/o segunda corriente de productos (F, F') se obtiene una fracción de hidrocarburos con cuatro carbonos (C) casi exenta de butadieno, y una fracción de bencina pirolítica (D) casi exenta de productos aromáticos, y ésta se devuelve al segundo horno de disociación (1) como aplicación.

5

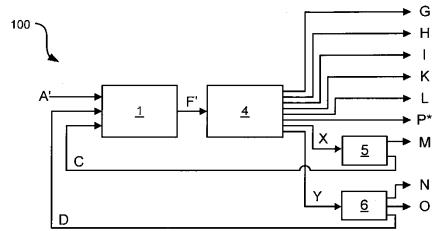


Fig.1

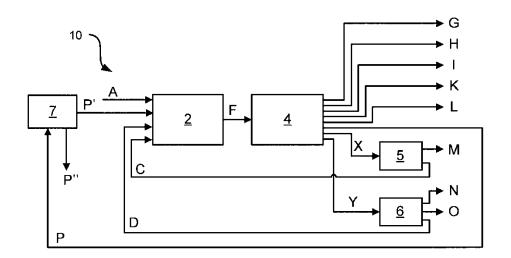


Fig. 2

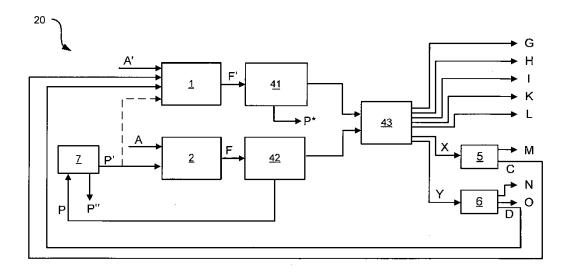


Fig. 3

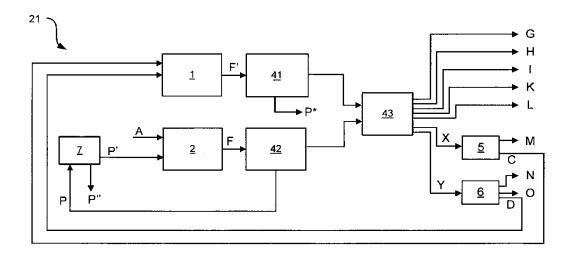


Fig. 4