

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 262**

51 Int. Cl.:

**C07C 2/08** (2006.01)

**C07C 11/06** (2006.01)

**C07C 7/04** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

**C07C 6/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2013 PCT/US2013/059260**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14043232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2013 E 13837451 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2895445**

54 Título: **Propileno mediante metátesis con poco o nada de etileno**

30 Prioridad:

**14.09.2012 US 201261701144 P**

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

**27.07.2017**

73 Titular/es:

**LUMMUS TECHNOLOGY INC. (100.0%)**

**1515 Broad Street**

**Bloomfield, NJ 07003-3096, US**

72 Inventor/es:

**STANLEY, STEPHEN, J.;**

**GARTSIDE, ROBERT, J. y**

**CHELLPPANNAIR, THULUSIDAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU SLP, .**

ES 2 627 262 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

Propileno mediante metátesis con poco o nada de etileno

**Campo de la divulgación**

5 Las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren en general a la producción de propileno mediante metátesis usando poco o nada de etileno reciente.

**Antecedentes**

10 En las plantas típicas de olefinas, tales como las ilustradas en la Patente de los Estados Unidos n.º 7.223.895, hay un desmetanizador frontal para la eliminación del metano y el hidrógeno seguido de un desetanizador para la eliminación del etano, el etileno y el acetileno C<sub>2</sub>. Las partes inferiores de esta torre de desetanación consisten en una mezcla de compuestos que tienen un número de carbonos en el intervalo de C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>. Esta mezcla puede separarse en diferentes números de carbonos, típicamente por fraccionamiento.

15 La fracción de C<sub>3</sub>, principalmente propileno, se elimina como producto y se usa en última instancia para la producción de propileno o para síntesis química, tal como óxido de propileno, cumeno o acrilonitrilo. Las impurezas de metil acetileno y propanodieno (MAPD) tienen que eliminarse por fraccionamiento o hidrogenación. Se prefiere la hidrogenación, ya que parte de estos compuestos C<sub>3</sub> altamente insaturados acaban en forma de propileno, aumentando de este modo el rendimiento.

La fracción de C<sub>4</sub>, que consiste en acetilenos C<sub>4</sub>, butadieno, isobutenos y butenos normales e isobutano y butano normal pueden procesarse de diversos modos. Una fracción de C<sub>4</sub> de craqueo a vapor típica contiene los siguientes componentes en % en peso:

20 Tabla 1. Componentes de la fracción de C<sub>4</sub> típicos y porcentajes en peso.

Acetilenos C <sub>4</sub>	Residual
Butadieno	33%
1-buteno	15%
2-buteno	9%
Isobuteno	30%
Isobutanos y butanos normales	13%

Los componentes en una fracción de C<sub>4</sub> basada en refinería o FCC son similares, con la excepción de que el porcentaje de parafinas es considerablemente mayor.

25 Típicamente, se retiran en primer lugar el butadieno y los acetilenos C<sub>4</sub>. Esto puede lograrse por hidrogenación o por extracción. El producto de la retirada del butadieno y el acetileno C<sub>4</sub> se denomina refinado I. En caso de que se emplee extracción, el 1-buteno y el 2-buteno restantes permanecen esencialmente en la misma proporción que la de la materia prima. En caso de que se emplee hidrogenación, el producto inicial de la hidrogenación del butadieno es 1-buteno. Posteriormente, se produce hidroisomerización dentro del mismo sistema de reacción, cambiando el 1-buteno a 2-buteno. El alcance de esta reacción depende del catalizador y las condiciones de reacción dentro del sistema de hidrogenación. Sin embargo, es práctica común limitar el alcance de la hidroisomerización para evitar el "exceso de hidrogenación" y la producción de butanos a partir de butenos. Esto podría representar una pérdida de materia prima de buteno para operaciones aguas abajo. Los butenos que permanecen en la mezcla consisten en olefinas normales (1-buteno, 2-buteno) e iso-olefinas (isobutileno). El balance de la mezcla consiste en butanos tanto iso como normales a partir de la alimentación inicial más lo que se produjese en las etapas de hidrogenación y cualquier pequeña cantidad de butadieno no convertido o no recuperado.

35 Una corriente de refinado I puede procesarse posteriormente de diversos modos. Una corriente de refinado II es, por definición, una corriente posterior a la retirada del isobutileno. El isobutileno puede retirarse de diversos modos. Puede retirarse por fraccionamiento. En el fraccionamiento, se retirará el isobutano junto con el isobutileno. Además, también se perderá una fracción del 1-buteno. El refinado II resultante contendrá principalmente olefinas y parafinas normales y un mínimo de isoolefinas e isoparafinas. El isobutileno también puede retirarse por reacción. Las reacciones incluyen: reacción con metanol para formar MTBE, reacción con agua para formar alcohol butílico terciario o reacción consigo mismo para formar un componente de gasolina C<sub>8</sub>. En todos los casos de reacción, no se retiran las parafinas y por lo tanto, la mezcla contendrá tanto parafinas normales como isoparafinas. El contenido y la composición de la parafina del refinado II tiene impacto en las opciones de procesado aguas abajo.

Los butenos pueden tener muchos usos. Uno de dichos usos es la producción de propileno mediante metátesis. Otro

es la producción de etileno y hexeno mediante metátesis. La metátesis convencional implica la reacción de butenos normales (tanto 1-buteno como 2-buteno) con etileno (principalmente la reacción de 2-buteno con etileno para formar propileno). Estas reacciones se producen en presencia de un catalizador de óxido de metal del grupo VIA o VIIA, ya esté soportado o no soportado. Los componentes de parafina de la alimentación de la reacción son esencialmente inertes y no reaccionan y típicamente, se retiran del proceso mediante una corriente de purga en el sistema de separación a continuación del reactor de metátesis. Los catalizadores típicos para la metátesis son óxido de tungsteno soportado sobre sílice u óxido de renio soportado sobre alúmina. Los ejemplos de catalizadores adecuados para la metátesis de olefinas se describen, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos n.º 6.683.019. El isobutileno (isobuteno) puede retirarse de la materia prima antes de la etapa de reacción de metátesis. La reacción del isobutileno con etileno no es productiva y la reacción consigo mismo y/u otros C<sub>4</sub> está limitada en presencia de exceso de etileno. Las reacciones no productivas ocupan esencialmente sitios de catalizador pero no producen producto. En caso de que se dejen permanecer en la alimentación para la unidad de metátesis, la concentración de estas especies no reactivas se acumulará, creando limitaciones de capacidad. La reacción del 1-buteno con etileno tampoco es productiva. Sin embargo, comúnmente se emplea un catalizador de isomerización de doble enlace en el reactor de metátesis para desplazar el 1-buteno a 2-buteno y permitir una reacción continua. Los catalizadores de isomerización de doble enlace típicos incluyen óxidos de metales básicos (grupo IIA), ya estén soportados o no soportados. El óxido de magnesio y el óxido de calcio son ejemplos de dichos catalizadores de isomerización de doble enlace que pueden mezclarse físicamente con el catalizador de metátesis. No existen co-catalizadores equivalentes para la isomerización de la cadena principal del isobutileno a buteno normal. En el caso de un sistema de metátesis convencional que emplee tanto un catalizador de metátesis como un catalizador de doble enlace mezclado conjuntamente, se tiene que eliminar el butadieno a un nivel de menos de 500 ppm para evitar el rápido ensuciamiento del catalizador de isomerización de doble enlace. El catalizador de metátesis en sí puede tolerar niveles de butadieno de hasta 10.000 ppm.

En algunos casos, se emplea una etapa de retirada del isobutileno antes de la metátesis. Las opciones incluyen hacerlo reaccionar con metanol para producir metil butil éter terciario (MTBE) o separar el isobutileno de los butenos mediante fraccionamiento. La Patente de los Estados Unidos n.º 6.358.482 divulga la retirada del isobutileno de la mezcla de C<sub>4</sub> antes de la metátesis. Este esquema se refleja adicionalmente en las Patentes de los Estados Unidos n.º 6.075.173 y 5.898.091. La Patente de los Estados Unidos n.º 6.580.009 divulga un proceso para la producción de propileno y hexeno a partir de una fracción de etileno limitada. Para relaciones molares de etileno a butenos (expresados como n-butenos) de 0,05 a 0,60, los inventores utilizan una corriente de refinado II como materia prima de C<sub>4</sub>. El documento US2010/041930 divulga un proceso para la producción de propileno en el que se fracciona una corriente de hidrocarburo C<sub>4</sub> en una corriente que contiene n-buteno e isobutileno.

El proceso de metátesis típico toma la materia prima del refinado I y elimina la mayoría del isobutileno por fraccionamiento, tal como se ha descrito anteriormente para formar el refinado II. En esta etapa, se retira el isobuteno así como además cierta cantidad de butenos normales, dependiendo de las condiciones de fraccionamiento. Después, se mezcla el refinado II con etileno, se hace pasar a través de lechos de protección para retirar venenos, se vaporiza y se precaliente y alimenta a los reactores de metátesis. Las condiciones operativas son típicamente 300°C y 20 a 30 bar de presión. Después, se separa el efluente del reactor después de la recuperación térmica en un sistema de fraccionamiento. En primer lugar, se recupera el etileno por encima de una primera torre y se recicla hacia el sistema del reactor. Después, se envía la parte inferior de la torre a una segunda torre donde se recupera por encima el propileno. Se toma una extracción lateral que contiene la mayoría del componente C<sub>4</sub> no convertido y se recicla al reactor. La parte inferior de la torre que contiene los productos C<sub>5</sub> y los más pesados más las olefinas C<sub>4</sub> y las parafinas se envían a la purga. Típicamente, se fija la velocidad de purga para que contenga suficientes parafinas C<sub>4</sub> para evitar su acumulación en la corriente de reciclado del reactor. En algunos casos, se emplea una tercera torre en la corriente de las partes inferiores de la torre para separar los componentes C<sub>4</sub> por encima y los componentes C<sub>5</sub> y más pesados como una corriente de parte inferior.

La patente de los Estados Unidos n.º 6.271.430 divulga un proceso en dos etapas para la producción de propileno. La primera etapa consiste en hacer reaccionar 1-buteno y 2-buteno en una corriente de refinado II en una reacción de auto-metátesis para formar propileno y 2-penteno. Después, se separan los productos en la segunda etapa. La tercera etapa hace reaccionar específicamente el 2-penteno con etileno para formar propileno y 1-buteno. Este proceso utiliza la corriente de refinado II sin isobutileno. Los pentenos reciclados y hechos reaccionar con etileno son pentenos normales (2-penteno).

También puede lograrse la retirada del isobutileno de la corriente de C<sub>4</sub> empleando un sistema deshidrobutilizador combinado de destilación catalítica e hidroisomerización tanto para retirar e butileno como para recuperar los n-butenos con una alta eficacia isomerizando el 1-buteno en 2-buteno con catalizadores de isomerización conocidos y de este modo, aumentando la diferencia de volatilidad. Esta tecnología combina fraccionamiento convencional para la retirada del isobutileno con hidroisomerización con una torre de destilación catalítica. En la Patente de los Estados Unidos n.º 5.087.780 de Arganbright, se hidroisomeriza el 2-buteno en 1-buteno a medida que se produce el fraccionamiento. Esto permite que se formen cantidades mayores que las de equilibrio de 1-buteno a medida que se separa la mezcla. De manera similar, puede hidroisomerizarse el 1-buteno en 2-buteno en una torre de destilación catalítica. Al separar la corriente de C<sub>4</sub> que contiene isobutileno, 1-buteno y 2-buteno (más parafinas), es difícil separar el isobutileno del 1-buteno, ya que sus puntos de ebullición están muy próximos. Al emplear hidroisomerización simultánea del 1-buteno a 2-buteno con fraccionamiento del isobutileno, puede separarse el

isobutileno de los butenos normales con una elevada eficacia.

La reacción de metátesis descrita anteriormente es equimolar, es decir, un mol de etileno reacciona con 1 mol de 2-buteno para producir 2 moles de propileno. Sin embargo, comercialmente, en muchos casos, la cantidad de etileno disponible es limitada respecto de la cantidad disponible de butenos. Además, el etileno es una materia prima cara y es deseable limitar la cantidad de etileno empleada. A medida que se reduce la proporción de etileno a butenos, hay una mayor tendencia a que reaccionen los butenos entre sí, lo que reduce la selectividad general por el propileno.

Los catalizadores de metátesis y los catalizadores de isomerización de doble enlace son bastante sensibles a los venenos. Los venenos incluyen agua, CO<sub>2</sub>, oxigenados (tales como MTBE), compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno y metales pesados. Es una práctica común emplear lechos de protección aguas arriba del sistema de reacción de metátesis para asegurar la eliminación de estos venenos. Carece de importancia que estos lechos de protección se encuentren directamente antes del sistema de reacción de metátesis o posteriormente aguas arriba en tanto que se eliminen los venenos y no se introduzcan posteriormente nuevos venenos.

Las reacciones de metátesis son muy sensibles a la ubicación del doble enlace de la olefina y a la estereo-estructura de las moléculas individuales. Durante la reacción, el doble enlace en cada par de olefinas se adsorbe sobre la superficie e intercambia las posiciones de doble enlace con los grupos carbonos de ambos lados de los dobles enlaces. Las reacciones de metátesis pueden clasificarse como productivas, semiproductivas o no productivas. Como se ha descrito anteriormente, las reacciones no productivas dan como resultado que esencialmente no se produzca reacción. Cuando se desplazan los dobles enlaces con la reacción de metátesis, las nuevas moléculas son iguales que las de las moléculas adsorbidas originariamente, por lo que se produce una reacción no productiva. Esto es típico de reacciones entre olefinas o reacciones simétricas entre etileno y alfa olefinas. En caso de que se produzcan reacciones completamente productivas, se generan nuevos productos independientemente de la orientación de las moléculas que ocupen los sitios. La reacción entre el etileno y el 2-buteno para formar dos moléculas de propileno es una reacción completamente productiva. Las reacciones semiproductivas están inhibidas estéricamente. En caso de que el par de olefinas se adsorban en una orientación (típicamente la posición *cis* con respecto a los grupos R unidos), cuando se desplazan los dobles enlaces, se forman nuevos productos. Como alternativa, en caso de que se adsorban en una configuración estérica diferente (la posición *trans*), cuando se desplazan los enlaces, se forman olefinas idénticas y por lo tanto no se forman nuevos productos. Las diversas reacciones de metátesis se producen a diferentes velocidades (una reacción completamente productiva es normalmente más rápida que una semiproductiva). La tabla 2 resume las reacciones entre el etileno y diversos butenos y las reacciones entre los butenos entre sí.

Las reacciones listadas en la tabla 2 representan la reacción básica con etileno (reacción 1, 4 y 5) así como las reacciones entre las diversas olefinas C<sub>4</sub>. Es especialmente importante hacer una distinción entre la selectividad por el propileno frente a las olefinas C<sub>4</sub> totales (incluyendo isobutileno) y la selectividad por el propileno frente a las olefinas C<sub>4</sub> normales implicadas en la reacción. La reacción del isobutileno con 2-buteno (reacción 6) produce propileno y una molécula C<sub>5</sub> ramificada. Para esta reacción, se produce propileno a un 50 % molar a partir de los C<sub>4</sub> totales (similar a la reacción 2) pero a una selectividad molar del 100% respecto de las C<sub>4</sub> normales (2-buteno). Para fines de definición, la metátesis convencional se define como la reacción de la corriente de olefina C<sub>4</sub> con etileno. Sin embargo, la corriente de C<sub>4</sub> también puede reaccionar en ausencia de etileno como materia prima. Esta reacción se llama auto-metátesis. En este caso, las reacciones 2, 3, 6 y 7 son las únicas reacciones posibles y se producirán a velocidades dependientes de la composición de la materia prima.

Tabla 2.

n.º	Reacción	Tipo	Velocidad	% molar de selectividad (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> de C <sub>4</sub> totales)	% molar de selectividad (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> de n-C <sub>4</sub> )
1	2-buteno + etileno → 2 propileno (Metátesis convencional)	Completamente productiva	Rápida	100	100
2	1-buteno + 2-buteno → Propileno + 2-penteno	Completamente productiva	Rápida	50	50
3	1-buteno + 1-buteno → Etileno + 3-hexeno	Semiproductiva	Lenta	0	0
4	Isobutileno + Etileno → Sin reacción	No productiva	Sin reacción	—	—
5	1-buteno + etileno → Sin reacción	No productiva	Sin reacción	—	—

n.º	Reacción	Tipo	Velocidad	% molar de selectividad (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> de C <sub>4</sub> totales)	% molar de selectividad (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> de n-C <sub>4</sub> )
6	Isobutileno + 2-buteno → Propileno + 2-metil 2-buteno	Completamente productiva	Rápida	50	100
7	Isobutileno + 1-buteno → etileno + 2-metil 2-penteno	Semiproductiva	Lenta	0	0

En la metátesis convencional, el objetivo es maximizar la reacción 1 para producir propileno. Esto maximizará la selectividad por el propileno. Como tal, el exceso de etileno se usa para reducir el alcance de las reacciones de los butenos entre sí (reacciones 2, 3, 6 y 7). La proporción teórica es 1/1 molar o una relación en peso del 0,5 de etileno a n-butenos, pero es práctica habitual en la metátesis convencional emplear proporciones significativamente mayores, típicamente, una relación molar de 1,3 o mayor para minimizar las reacciones 2, 3, 6 y 7. En condiciones de exceso de etileno y debido al hecho de que tanto el isobutileno como el 1-buteno no reaccionan con el etileno (véanse las reacciones 4 y 5), se emplean dos secuencias de proceso. En primer lugar, se retira el isobutileno antes de la metátesis. En caso de que no se retire el isobutileno, se acumulará a medida que se reciclan los n-butenos para lograr un alto rendimiento. En segundo lugar, se isomeriza el 1-buteno a 2-buteno incluyendo un catalizador de isomerización de doble enlace, tal como óxido de magnesio mezclado con el catalizador de metátesis. Cabe destacar que este catalizador no provocará isomerización de la cadena principal (isobutileno a butilenos normales) sino solamente desplazará el doble enlace de la posición 1 a la posición 2 para los butenos normales. Por lo tanto, al funcionar con exceso de etileno, eliminando el isobutileno de la alimentación de metátesis antes de la reacción y empleando un catalizador de isomerización de doble enlace, se maximiza la reacción 1. Cabe destacar, sin embargo, que al retirar el isobutileno, se pierde producción potencial de propileno u otros productos.

Cuando hay o no hay etileno reciente o este está limitado (o hay butilenos en exceso para el etileno disponible), actualmente hay dos opciones para la producción de propileno. En estos casos, la primera opción será retirar en primer lugar el isobutileno y después procesar los butenos normales con cualquier cantidad de etileno que esté disponible. La mezcla completa de solo n-butenos se somete a metátesis con el etileno disponible. En última instancia, en caso de que no haya etileno reciente disponible, los C<sub>4</sub> reaccionan entre sí (auto-metátesis). En condiciones bajas en etileno, se producirán las reacciones 2, 3, 6 y 7, originando todas una menor selectividad por el propileno (50% o menor frente al 100% para la reacción 1). La menor selectividad da como resultado una menor producción de propileno. Cabe destacar que las reacciones 6 y 7 se minimizarán como resultado de la eliminación de isobutileno (a bajos niveles, pero no necesariamente cero). Como alternativa, los flujos molares de etileno y butenos pueden hacerse coincidir limitando el flujo de butenos para producir condiciones donde hay una alta selectividad de los butenos normales a propileno mediante la reacción 1. Al limitar el flujo de n-butenos para coincidir con el etileno, se limita la producción de propileno por medio del flujo de butenos reducido.

Hasta cierto punto, se forman pentenos y algunos hexenos en el caso de la metátesis convencional con bajo etileno mediante las reacciones 2 y 3. El volumen de estos componentes dependerá de la proporción de etileno/n-butenos, produciendo una proporción menor más componentes C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>. En el caso de la técnica convencional anterior donde se retira el isobutileno antes de cualquier metátesis, estas olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> son olefinas normales, ya que no se produce isomerización de la cadena principal. Es posible reciclar estas olefinas de nuevo a la etapa de metátesis donde, por ejemplo, se producirá la reacción con etileno y 2-penteno, produciendo propileno y 1-buteno. El 1-buteno se recupera y recicla. Sin embargo, cabe destacar que con el etileno limitado, la reacción 1 puede producirse únicamente hasta el límite de la disponibilidad del etileno. En última instancia, estos subproductos, pentenos y hexenos no selectivos deben purgarse del sistema.

La Patente de los Estados Unidos n.º 6.777.582 divulga un proceso para la auto-metátesis de olefinas para producir propileno y hexeno. En la misma, la auto-metátesis de una alimentación de butenos mixtos normales en presencia de un catalizador de metátesis funciona sin etileno en la mezcla de la alimentación al reactor de metátesis. Una parte de la alimentación de 2-buteno puede isomerizarse en 1-buteno y el 1-buteno formado más el 1-buteno en la alimentación reaccionan rápidamente con el 2-buteno para formar propileno y 2-penteno. La alimentación al reactor también incluye el reciclaje del 2-penteno formado en el reactor con butenos no reaccionados para formar simultáneamente propileno y hexeno adicionales. El 3-hexeno formado en la reacción puede isomerizarse en 1-hexeno.

En la Patente de los Estados Unidos n.º 6.727.396, se producen etileno y hexeno-1 a partir de buteno-1 por metátesis de buteno-1 e isomerización del hexeno-3 producido en la misma a hexeno-1. El material de partida inicial es una corriente mixta de buteno, en donde el buteno-1 se isomeriza a buteno-2 separándose el isobutileno a partir del mismo, seguido de isomerización de buteno-2 a buteno-1, siendo el buteno-1 la alimentación para la metátesis.

En la Patente de los Estados Unidos n.º 7.214.841, la fracción de C<sub>4</sub> de un proceso de craqueo de hidrocarburo se somete en primer lugar a auto-metátesis antes de cualquier eliminación de isobutileno y sin adición de etileno, favoreciendo las reacciones que producen propileno y pentenos. El etileno y el propileno producidos se retiran

después dejando una corriente de C<sub>4</sub> y componentes más pesados. Los C<sub>5</sub> y componentes más pesados se retiran posteriormente dejando una mezcla de 1-buteno, 2-buteno, isobutileno e isobutanos y butanos normales. A continuación, se retira el isobutileno, preferentemente mediante un deshidrobutilizador de destilación catalítica e hidroisomerización. Después, se mezcla la corriente C<sub>4</sub> sin isobutileno con el producto de etileno retirado del producto de auto-metátesis junto con cualquier etileno externo reciente necesario y se somete a metátesis convencional produciendo propileno adicional.

Los procesos para producir propileno usando poco o nada de etileno son de interés debido a la limitada disponibilidad comercial del etileno, especialmente con respecto a la cantidad de butenos disponibles comercialmente. Asimismo, el etileno es una materia prima cara y limitar las cantidades de etileno usado puede dar como resultado unos ahorros de costes significativos. Sin embargo, a medida que se reduce la proporción de etileno a butenos, hay una tendencia mayor a que los butenos reaccionen entre sí, lo que reduce la selectividad global por el propileno.

### **Compendio de la divulgación**

Las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a la producción de propileno cuando se procesa una fracción de C<sub>4</sub> procedente de un proceso de craqueo de hidrocarburo cuando el suministro de etileno es limitado. Normalmente, se ha eliminado el butadieno de la fracción de C<sub>4</sub> hasta un nivel donde la concentración de entrada es menor de 10.000 ppm (una corriente de refinado I).

En un aspecto, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un proceso para producir propileno, que incluye: fraccionar una corriente mixta de hidrocarburo C<sub>4</sub> para recuperar una primera fracción que comprende isobuteno y una segunda fracción que comprende 2-buteno; poner en contacto al menos una parte de la primera fracción con un primer catalizador de metátesis en una primera zona de reacción de metátesis; recuperar un efluente de la primera zona de reacción de metátesis que comprende al menos uno de etileno, propileno, isobuteno no reaccionado, olefinas C<sub>5</sub> y olefinas C<sub>6</sub>; poner en contacto al menos una porción de la segunda fracción y al menos una porción del etileno en el efluente con un segundo catalizador de metátesis en una segunda zona de reacción de metátesis; recuperar un efluente de la segunda zona de reacción que comprende al menos uno de etileno no reaccionado, propileno, 2-buteno no reaccionado, fraccionar el efluente de la primera zona de reacción de metátesis y el efluente de la segunda zona de reacción de metátesis para recuperar una fracción de etileno, una fracción de propileno, una o más fracciones de C<sub>4</sub> y una fracción que comprende al menos uno de olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.

En otro aspecto, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un proceso para producir propileno, que incluye: fraccionar una corriente mixta de hidrocarburo C<sub>4</sub> para recuperar una primera fracción que comprende isobuteno y 1-buteno y una segunda fracción que comprende 2-buteno; poner en contacto al menos una parte de la primera fracción con un primer catalizador de metátesis en una primera zona de reacción de metátesis; recuperar un efluente de la primera zona de reacción de metátesis que comprende al menos uno de etileno, propileno, isobuteno no reaccionado, 1-buteno no reaccionado, olefinas C<sub>5</sub> y olefinas C<sub>6</sub>; funcionalizar el efluente de la primera zona de reacción de metátesis para recuperar una fracción que comprende etileno y propileno, una fracción que comprende cualquier isobuteno no reaccionado y cualquier 1-buteno no reaccionado y una fracción que comprende cualquier olefina C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>; poner en contacto al menos una porción de la segunda fracción y el etileno con un segundo catalizador de metátesis en una segunda zona de reacción de metátesis; recuperar un efluente de la segunda zona de reacción que comprende al menos uno de etileno no reaccionado, propileno y 2-buteno no reaccionado, fraccionar el efluente de la segunda zona de reacción de metátesis y la fracción que comprende etileno y propileno para recuperar una fracción de etileno, una fracción de propileno, una fracción de C<sub>4</sub> y una fracción que comprende al menos uno de olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>; alimentar al menos una porción de la fracción de etileno a la segunda zona de reacción de metátesis como el etileno; alimentar al menos una porción de la fracción de C<sub>4</sub> a la segunda zona de reacción de metátesis; y alimentar al menos una porción de la fracción que comprende cualquier isobuteno no reaccionado y cualquier 1-buteno no reaccionado a la primera zona de reacción de metátesis.

En otro aspecto, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un proceso para producir propileno, que incluye: alimentar una corriente mixta de hidrocarburo C<sub>4</sub> que comprende 1-buteno, 2-buteno e isobuteno a un sistema de reactor de destilación catalítica; concurrentemente en el sistema de reactor de destilación catalítica: isomerizar al menos una porción del 2-buteno para formar 1-buteno; fraccionar la corriente mixta de hidrocarburo C<sub>4</sub> para recuperar una primera fracción que comprende isobuteno y 1-buteno y una segunda fracción que comprende 2-buteno; y poner en contacto al menos una parte de la primera fracción con un primer catalizador de metátesis en una primera zona de reacción de metátesis; recuperar un efluente de la primera zona de reacción de metátesis que comprende al menos uno de etileno, propileno, isobuteno no reaccionado, olefinas C<sub>5</sub> y olefinas C<sub>6</sub>; poner en contacto al menos una porción de la segunda fracción y al menos una porción del etileno en el efluente con un segundo catalizador de metátesis en una segunda zona de reacción de metátesis; recuperar un efluente de la segunda zona de reacción que comprende al menos uno de etileno no reaccionado, propileno, 2-buteno no reaccionado, fraccionar el efluente de la primera zona de reacción de metátesis y el efluente de la segunda zona de reacción de metátesis para recuperar una fracción de etileno, una fracción de propileno, una o más fracciones de C<sub>4</sub> y una fracción que comprende al menos uno de olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

5 La figura 2 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

La figura 3 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

La figura 4 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

10 La figura 5 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

La figura 6 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

La figura 7 es un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso comparativo para producir propileno.

**15 Descripción detallada**

Las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren generalmente a la producción de propileno mediante metátesis de olefinas C<sub>4</sub> usando poco o nada de etileno reciente. En aquellos casos donde la relación molar de etileno a la corriente de C<sub>4</sub> es una relación molar de cero o menor de 0,5 o una relación molar de 1,0, la corriente de C<sub>4</sub> se procesa de una más eficiente y puede aumentarse el propileno producido a partir de una corriente de C<sub>4</sub> de un craqueador de vapor o craqueador catalítico fluido que contiene isobutileno e isobutano según las realizaciones divulgadas en la presente memoria fraccionando en primer lugar la alimentación de C<sub>4</sub> para producir una fracción de isobutileno y una fracción de 2-buteno, empleando una etapa de auto-metátesis para hacer reaccionar el isobutileno para formar etileno (por ejemplo, la reacción 5). El etileno producido puede usarse después en un segundo sistema de reacción de metátesis convencional para hacer reaccionar el etileno con la corriente de 2-buteno. Dependiendo de la concentración relativa de las olefinas y parafinas C<sub>4</sub> (n-butano, isobutano), pueden usarse diversos esquemas de separación para fraccionar los productos de metátesis respectivos para dar como resultado la fracción de etileno, una fracción de producto de propileno, una o más fracciones de reciclado de C<sub>4</sub> y una o más fracciones de producto de C<sub>5</sub> y/o C<sub>6</sub>.

30 Los procesos de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria producen etileno a partir de isobutileno según la siguiente reacción (reacción 8):



Además de la reacción 8, otras realizaciones divulgadas en la presente memoria pueden producir etileno mediante la reacción 2 (1-buteno + isobutileno → etileno + 2-metil-2-penteno). El rendimiento de la auto-metátesis puede variar, dependiendo de las composiciones relativas de isobutileno, 1-buteno y 2-buteno en la corriente de C<sub>4</sub>.

35 En otras realizaciones, la proporción de isobutileno, 1-buteno o 2-buteno en la corriente de C<sub>4</sub> puede ajustarse usando isomerización de la cadena principal (1-buteno ↔ isobutileno) o isomerización posicional (1-buteno ↔ 2-buteno) donde el tipo de isomerización o el producto preferido pueden depender de la corriente de C<sub>4</sub> particular usada. La isomerización o la isomerización de la cadena principal puede llevarse a cabo usando un lecho fluido o un sistema reactor de destilación catalítica. En otras realizaciones, la concentración (proporción) de isobutileno puede ajustarse usando una corriente de isobutileno que puede estar fácilmente disponible en algunas plantas de procesamiento de hidrocarburos.

45 En algunas realizaciones, la alimentación de hidrocarburo a los procesos divulgados en la presente memoria puede suministrarse en forma de una corriente mixta de C<sub>4</sub>. La alimentación mixta de C<sub>4</sub> a los procesos divulgados en la presente memoria puede incluir hidrocarburos de C<sub>3</sub> a C<sub>6+</sub>, incluyendo efluentes del craqueo C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub> a C<sub>5</sub> y C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, tal como de un craqueador de vapor o una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC). También pueden usarse otras corrientes de hidrocarburo de refinería que contienen una mezcla de olefinas C<sub>4</sub>. Cuando están presentes en la alimentación componentes C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> y/o C<sub>6</sub>, la corriente puede pre-fraccionarse para dar como resultado una fracción primaria de C<sub>4</sub>, una fracción de C<sub>4</sub> a C<sub>5</sub> o una fracción de C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>.

50 Los componentes C<sub>4</sub> contenidos en la corriente de alimentación pueden incluir n-butano, isobutano, isobuteno, 1-buteno, 2-buteno y butadieno. En algunas realizaciones, se pretrata la alimentación mixta de C<sub>4</sub> para proporcionar alimentación de 1-buteno para la reacción de metátesis. Por ejemplo, cuando hay presente butadieno en la alimentación de C<sub>4</sub>, puede retirarse el butadieno mediante hidrogenación o extracción. En otras realizaciones, la alimentación mixta de butenos seguida o conjuntamente con hidrogenación del butadieno puede someterse a condiciones de hidroisomerización para convertir el 1-buteno en 2-buteno, separándose el isobutileno de una

corriente de 2-buteno mediante fraccionamiento. Después, puede volver a isomerizarse la corriente de 2-buteno en 1 buteno en una etapa posterior para su uso como alimentación para la parte de metátesis de los procesos divulgados en la presente memoria.

5 Ahora en referencia a la figura 1, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado de un proceso de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria. Una fracción de C<sub>4</sub>, tal como una corriente de refinado I que contiene isobutileno, 1-buteno y 2-buteno puede alimentarse mediante una línea de flujo 2 a un sistema de separación 4, que puede incluir una o más columnas de destilación y/o sistemas de reactor de destilación catalíticos. Después, puede fraccionarse la fracción de C<sub>4</sub> para dar como resultado una fracción de isobutileno, recuperada a través de la línea de flujo 6 y una fracción de 2-buteno, recuperada a través de la línea de flujo 8. Dependiendo de las necesidades de separación y del equipamiento usado en la zona de separación 4, la fracción de isobutileno puede incluir isobutileno, isobutano y/o 1-buteno, así como trazas de 2-buteno.

10 Después, puede alimentarse la fracción de isobutileno a la zona de reacción de auto-metátesis 14 que contiene un catalizador de metátesis. Si se desea o está disponible, puede combinarse una alimentación de isobutileno reciente 9 con la fracción de isobutileno 6 para ajustar una proporción de propileno a 1-buteno y 2-buteno en el sistema. El isobutileno puede ponerse en contacto con el catalizador de metátesis en condiciones operativas adecuadas para la conversión de al menos una porción del isobutileno a etileno y 2,3-dimetil-2-buteno. Cuando está presente, el 1-buteno también puede reaccionar consigo mismo o con isobutileno para producir etileno a través de las reacciones 3 y 7. Asimismo, cuando hay presentes trazas de 2-buteno, el etileno puede reaccionar con el 2-buteno para producir cierta cantidad de propileno. También pueden ser posibles otras reacciones.

20 El efluente de la auto-metátesis puede recuperarse mediante la línea de flujo 15 a un sistema de separación 18, que puede incluir un despropanizador, por ejemplo, para recuperar una fracción que comprende etileno y propileno y un desbutanizador, para recuperar una fracción C<sub>4</sub> (isobutileno, 1-buteno, trazas de 2-buteno, así como isobutano, cuando está presente). El etileno y el propileno pueden recuperarse del despropanizador mediante la línea de flujo 16, la fracción C<sub>4</sub> puede recuperarse a través de la línea de flujo 20 y los C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> producidos pueden recuperarse a través de la línea de flujo 22.

25 La fracción C<sub>4</sub> puede reciclarse a la zona de reacción de metátesis 14 a través de la línea de flujo 20, puede purgarse una porción de esta, en caso necesario, para evitar la acumulación de isobutano en el sistema. Los C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> recuperados a través de la línea de flujo 22 pueden usarse como una fracción de gasolina, por ejemplo, o pueden procesarse adicionalmente para dar como resultado productos finales deseados (tal como la producción de etileno y/o propileno a través de un proceso de craqueo (no mostrado)).

30 La fracción de etileno y propileno recuperada a través de la línea de flujo 16 puede alimentarse a una zona de separación 28, que puede incluir, por ejemplo, un desetanizador, un despropanizador y un desbutanizador. Puede recuperarse una fracción de etileno del desetanizador a través de la corriente de flujo 26 y puede recuperarse el propileno a través de la corriente de flujo 32.

35 El etileno producido en la zona de reacción de metátesis 14 y recuperado en las zonas de separación 18, 28 a través de la corriente de flujo 26 puede combinarse después con la fracción de 2-buteno en la corriente de flujo 8 y alimentarse a la zona de reacción de metátesis convencional 24 que contiene un catalizador de metátesis. En caso deseado y que esté disponible, puede alimentarse etileno reciente a la zona de reacción de metátesis 24 a través de la línea de flujo 27. El 2-buteno y el etileno pueden ponerse en contacto con el catalizador de metátesis en condiciones operativas adecuadas para la conversión de al menos una parte del 2-buteno y el etileno para formar propileno.

40 El efluente de la zona de reacción de metátesis convencional 24 puede recuperarse a través de la corriente de flujo 30, que después puede alimentarse a la zona de separación 28 junto con la fracción de etileno 26 para la separación de los productos de metátesis. Tal como se ha mencionado anteriormente, la zona de separación 28 puede incluir, por ejemplo, un desetanizador, un despropanizador y un desbutanizador. Pueden recuperarse el etileno no reaccionado en el efluente de metátesis convencional y el etileno producido en la zona de reacción de metátesis 14 del desetanizador a través de la línea de flujo 26 para reciclarlo/alimentarlo a la zona de reacción de metátesis convencional 24. Puede recuperarse el propileno de los efluentes tanto de la metátesis convencional como de la auto-metátesis a partir de la línea de flujo 32 del despropanizador. Puede recuperarse una fracción de C<sub>4</sub> del desbutanizador a través de la línea de flujo 36, que incluye 2-buteno, para reciclarla a la zona de reacción de metátesis convencional 24. En caso necesario, puede purgarse una porción de la fracción de C<sub>4</sub> para evitar la acumulación de n-butanos en el sistema. También puede recuperarse una fracción de C<sub>5</sub> del desbutanizador a través de la línea de flujo 34.

45 Tal como se ha mencionado anteriormente, puede ser deseable ajustar las cantidades relativas de isobutileno, 1-buteno y/o 2-buteno en el sistema. Por ejemplo, puede ser deseable limitar la cantidad de 1-buteno en la fracción de isobutileno. Esto puede lograrse, por ejemplo, ajustando las condiciones de fraccionamiento en la zona de fraccionamiento 4. Como alternativa, puede reducirse la cantidad de 1-buteno en la fracción de isobutileno isomerizando el 1-buteno a 2-buteno antes de o durante el fraccionamiento en la zona de separación 4. Como otro ejemplo, puede ser deseable aumentar la cantidad de isobutileno a la vez que se reduce la cantidad de 1-buteno en



la fracción de isobutileno, lo que puede lograrse mediante isomerización de la cadena principal del 1-buteno y/o 2-buteno para formar isobutileno. Los catalizadores de isomerización y las condiciones de reacción se divulgan, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos n.º 5.087.780. Los catalizadores de isomerización de la cadena principal y las condiciones de reacción se divulgan en las patentes de los Estados Unidos n.º 4.410.753, 5.321.193, 5.321.194, 5.382.743 y 6.136.289, entre otras.

Ahora en referencia a la figura 2, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para producir propileo de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, donde los números iguales representan partes iguales. En esta realización, la zona de separación 4 incluye una zona de reacción de destilación catalítica 7, que incluye un catalizador de isomerización o de isomerización de la cadena principal. Además, o como alternativa, puede usarse un reactor de isomerización de lecho fijo (no mostrado) aguas arriba de la zona de reacción de destilación catalítica 7.

Ahora en referencia a la figura 3, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para producir propileo de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, donde los números iguales representan partes iguales. En esta realización, puede usarse una zona de reacción de isomerización 11 para isomerizar una parte del 2-buteno para formar isobutileno y/o 1-buteno adicionales.

Ahora en referencia a la figura 4, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para producir propileo de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, donde los números iguales representan partes iguales. En esta realización, la zona de separación 4 incluye un desisobutilizador 40 para separar el 1-buteno, el isobutileno y el isobutano del 2-buteno y el n-butano, cuando está presente. La fracción de 2-buteno se recupera a través de la corriente de flujo 8 y se procesa como en el caso anterior. Puede recuperarse la parte superior del desisobutilizador 40 a través de la corriente de flujo 42 y fraccionarse adicionalmente en un desisobutanizador 44 para separar el isobutano de las olefinas restantes, el isobutileno y el 1-buteno, en caso de que esté presente. El isobutano puede recuperarse a través de la corriente de flujo 46. La fracción de isobutileno puede recuperarse a través de la línea de flujo 6 y procesarse como se ha descrito anteriormente. El uso de un desisobutanizador 44 puede proporcionar una alimentación de corriente de olefinas 6 más concentrada al reactor de auto-metátesis 14, así como unas velocidades de separación y purgado reducidas para procesos aguas abajo.

Ahora en referencia a la figura 5, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para producir propileo de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, donde los números iguales representan partes iguales. En esta realización, la zona de fraccionamiento 4 incluye un sistema de reactor de destilación catalítica 7 y un desisobutanizador 44.

Ahora en referencia a la figura 6, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para producir propileo de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria, donde los números iguales representan partes iguales. En esta realización, la zona de separación 4 incluye un desisobutilizador 40 y un desisobutanizador 44, así como una zona de reacción de isomerización 11.

Aunque se ha ilustrado únicamente un número limitado de esquemas de flujo, reacción y separación posibles, un experto en la materia apreciará que son posibles otros esquemas para producir propileno de manera similar mediante metátesis de una corriente de C<sub>4</sub> con el uso de poco o nada de etileno. El esquema de flujo, reacción o separación usado puede depender de las alimentaciones disponibles, tales como las cantidades relativas de isobutano, isobutileno, 1-buteno y 2-buteno.

En las realizaciones anteriores, los reactores de auto-metátesis y de metátesis convencionales pueden funcionar en algunas realizaciones a una presión de entre 2 y 40 atmósferas y en otras realizaciones, de entre 5 y 15 atmósferas. Los reactores de metátesis pueden hacerse funcionar de tal forma que la temperatura se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 600°C; en otras realizaciones, en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 450°C; y en otras realizaciones más, en el intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C. Las reacciones de metátesis pueden efectuarse a una velocidad espacial de peso por hora (WHSV), en unas realizaciones, en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 200 y en otras realizaciones de aproximadamente 6 a aproximadamente 40.

Las reacciones pueden llevarse a cabo poniendo en contacto las olefinas con los catalizadores de metátesis respectivos en la fase líquida o la fase gaseosa, dependiendo de la estructura y el peso molecular de las olefinas. En caso de que la reacción se lleve a cabo en fase líquida, pueden usarse disolventes o diluyentes para la reacción. Son adecuados los hidrocarburos alifáticos saturados, por ejemplo, pentanos, hexanos, ciclohexanos, dodecanos y los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno. En caso de que la reacción se lleve a cabo en fase gaseosa, pueden estar presentes diluyentes, tales como hidrocarburos alifáticos saturados, por ejemplo, metano, etano y/o gases sustancialmente inertes, tales como nitrógeno y argón. Para un alto rendimiento de producto, la reacción puede llevarse a cabo en ausencia de cantidades significativas de materiales desactivantes, tales como agua y oxígeno.

El tiempo de contacto necesario para obtener un rendimiento deseable de los productos de reacción de metátesis depende de varios factores, tales como la actividad del catalizador, la temperatura, la presión y la estructura de las

olefinas que se van a someter a metátesis. El espacio de tiempo durante el cual se ponen en contacto las olefinas con el catalizador puede variar de manera conveniente entre 0,1 segundos y 4 horas, preferentemente, de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 0,5 horas. Las reacciones de metátesis pueden llevarse a cabo de manera discontinua o continua con lechos de catalizador fijos, catalizador en suspensión, lechos fluidos o mediante el uso de cualquier otra técnica de contacto convencional.

El catalizador contenido en los reactores de metátesis puede ser cualquier catalizador de auto-metátesis o de metátesis convencional conocido, que puede ser igual o diferente y puede incluir óxidos de metales del grupo VIA y el grupo VIIA sobre soportes. Los soportes para el catalizador pueden ser de cualquier tipo y pueden incluir alúmina, sílice, mezclas de los mismos, zirconia y zeolitas. Además del catalizador de metátesis, el catalizador contenido en el reactor de metátesis puede incluir un catalizador de isomerización del doble enlace, tal como óxido de magnesio u óxido de calcio. En algunas realizaciones, el catalizador puede incluir un promotor para reducir la acidez; por ejemplo, un metal alcalino (sodio, potasio o litio), cesio, una tierra rara, etc.

Los procesos anteriormente descritos proporcionan una producción eficaz de propileno a partir de olefinas C4. Los procesos divulgados en la presente memoria pueden emplearse ventajosamente en los casos donde hay poco o nada de etileno disponible o en los casos donde hay un exceso de olefinas C4 en relación al etileno disponible.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se han obtenido mediante técnicas de modelado. Aunque se ha llevado a cabo el trabajo, estos ejemplos se presentan en tiempo presente para cumplir con las reglas aplicables.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se compara el proceso para producir propileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria con el proceso divulgado en la Patente de los Estados Unidos n.º 7.214.841 (841). En la figura 7 se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado del proceso divulgado en la patente 841. En este proceso, se alimenta la fracción de C<sub>4</sub> completa (refinado I) a través de la línea de flujo 101 al reactor de auto-metátesis 103. El efluente del reactor de auto-metátesis 103 se recupera a través de la línea de flujo 105 y se alimenta a la zona de separación 107, para la recuperación de una fracción de propileno 109, una fracción 111 de C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>, una fracción de etileno 113 y una fracción de C<sub>4</sub> 115, que incluye 1-buteno, 2-buteno, etc. Después, se alimenta la fracción de C<sub>4</sub> en la línea de flujo 115 al reactor de destilación catalítica 117 para la isomerización concurrente del 1-buteno para formar 2-buteno adicional y separar el 2-buteno del isobutileno. La fracción de 2-buteno se recupera a través de la línea de flujo 121 y puede recuperarse la fracción de isobutileno a través de la línea de flujo 127. La fracción de 2-buteno 121 y la fracción de etileno 113 se ponen en contacto después con un catalizador de metátesis en la zona de reacción de metátesis convencional 123. El efluente de la zona de reacción 123 puede recuperarse a través de la línea de flujo 125 y alimentarse a la zona de separación 107 para la separación y la recuperación de las fracciones respectivas. Para evitar la acumulación de n-butanos, por ejemplo, puede extraerse una purga de C<sub>4</sub> a través de la línea de flujo 122.

### Ejemplo comparativo 1

Se simula el proceso ilustrado en la figura 7. Los detalles y los resultados se proporcionan en las tablas 2 y 4. Los números de la corriente en la tabla 2 corresponden a aquellos mostrados en la figura 7. La alimentación 101 para el proceso incluye un flujo total de isobutileno de 142 kilotoneladas por año (kta), 1-buteno de 178 kta y 2-buteno de 357 kta para un flujo total de olefina de 677 kta. La relación de isobutileno a n-butenos en la alimentación es de aproximadamente 0,26. Hay un total de 4 torres de fraccionamiento.

Tabla 2.

Corriente n.º	101	105	113	109	111	127	122
Etileno	0,0	1,2	98,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Propeno	0,0	11,5	1,5	99,9	0,0	0,6	0,0
Isobutano	32,6	32,6	0,0	0,0	0,1	84,9	1,6
n-butano	7,9	7,9	0,0	0,0	2,6	3,1	59,4
Tr2-buteno	18,8	11,1	0,0	0,0	0,8	1,0	24,4
1-buteno	15,6	3,2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,0
Isobuteno	12,5	4,7	0,0	0,0	0,0	10,2	1,3
Cis2-buteno	12,6	7,4	0,0	0,0	1,0	0,0	11,3
n-C5	0,0	8,3	0,0	0,0	42,0	0,0	1,4
I-C5	0,0	4,6	0,0	0,0	15,7	0,0	0,4
n-C6	0,0	1,8	0,0	0,0	15,0	0,0	0,0
I-C6	0,0	5,5	0,0	0,0	21,3	0,0	0,0

Corriente n.º	101	105	113	109	111	127	122
C6+	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0
Caudal, KTA	1138	1138	33	250	343	432	112

5 Se lleva a cabo la simulación para cumplir con varios criterios de convergencia y los resultados de la simulación de "estado estacionario" indican lo siguiente. La relación de alimentación de etileno a buteno al reactor de metátesis convencional es de 0,18. El análisis de las corrientes de producto indica que la utilización de nC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 90,4%; la utilización de iC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 67,8%; y la utilización general de olefinas es de aproximadamente el 85,8% para las olefinas en intervalo tanto de propileno como de gasolina. La producción de C3 como porcentaje de la alimentación total de olefinas es de aproximadamente el 36,9%. El flujo total de isopentenos e isohexenos es de 127 kta y de pentenos normales y hexenos normales es de 196 kta para una proporción de iC<sub>5-6</sub> a nC<sub>5-6</sub> del 60,5%, que indica de las reacciones 2 y 3 que forman las olefinas C<sub>5-6</sub> normales.

### Ejemplo comparativo 2

10 El ejemplo comparativo 2 también está basado en la figura 1, con una necesidad de concentración de isobutano aumentada en la parte superior de la torre 117 (retención de más olefinas en la corriente 121). La alimentación para el proceso es la misma que la usada en el ejemplo comparativo 1, que tiene una relación de isobutileno a n-butenos de 0,26. Los detalles y los resultados se proporcionan en las tablas 3 y 4.

Tabla 3.

Corriente n.º	101	105	113	109	111	127	122
Etileno	0,0	1,2	98,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Propeno	0,0	11,5	1,5	99,9	0,0	0,7	0,0
Isobutano	32,6	32,6	0,0	0,0	0,1	95,4	3,9
n-butano	7,9	7,9	0,0	0,0	3,0	0,0	59,2
Tr2-buteno	18,8	11,1	0,0	0,0	0,8	0,0	20,9
1-buteno	15,6	3,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
Isobuteno	12,5	4,7	0,0	0,0	0,0	3,9	4,6
Cis2-buteno	12,6	7,4	0,0	0,0	1,0	0,0	9,5
n-C5	0,0	8,3	0,0	0,0	37,3	0,0	1,3
I-C5	0,0	4,6	0,0	0,0	18,2	0,0	0,5
n-C6	0,0	1,8	0,0	0,0	12,3	0,0	0,0
I-C6	0,0	5,5	0,0	0,0	26,3	0,0	0,0
C6+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0
Caudal, KTA	1138	1138	38	264	360	352	132

15 Se lleva a cabo la simulación para cumplir con varios criterios de convergencia y los resultados de la simulación de "estado estacionario" indican lo siguiente. La relación de alimentación de etileno a buteno al reactor de metátesis convencional es de 0,2. El análisis de las corrientes de producto indica que la utilización de nC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 91,2%; la utilización de iC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 85,1%; y la utilización general de olefinas es de aproximadamente el 90,2% para las olefinas en intervalo tanto de propileno como de gasolina. La producción de C3 como porcentaje de la alimentación total de olefinas es de aproximadamente el 38,9%. El flujo total de isopentenos e isohexenos es de 160 kta y de pentenos normales y hexenos normales es de 179 kta para una proporción de iC<sub>5-6</sub> a nC<sub>5-6</sub> del 52,8%, que indica de las reacciones 2 y 3 que forman las olefinas C<sub>5-6</sub> normales.

20 En comparación con el ejemplo comparativo 1, el aumento de la cantidad de isobutileno en la parte inferior de la torre 117 mejora la utilización general de olefinas y en rendimiento de propileno, pero requiere de mayores utilidades para llevar a cabo las separaciones necesarias.

Tabla 4

Torre de fraccionamiento	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
<b>Desetanzador</b>		
Etapas	33	33
Qc (PM)	1,11	1,26
Qr (PM)	18,2	17,7

Torre de fraccionamiento	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2
Especificación parte superior	C <sub>3</sub> al 1%	C <sub>3</sub> al 1%
Especificación parte inferior	C <sub>2</sub> al 0,01%	C <sub>2</sub> al 0,01%
<b>Despropanizador</b>		
Etapas	40	40
Qc (PM)	23,5	25,5
Qr (PM)	24,9	27,0
Especificación parte superior	C <sub>3</sub> al 99,99%	C <sub>3</sub> al 99,99%
Especificación parte inferior	C <sub>3</sub> al 0,018%	C <sub>3</sub> al 0,018%
<b>Desbutanizador</b>		
Etapas	20	20
Qc (PM)	30,4	32,5
Qr (PM)	23,8	26,3
Especificación parte superior	C <sub>5</sub> al 0,5%	C <sub>5</sub> al 0,5%
Especificación parte inferior	C <sub>4</sub> al 1%	C <sub>4</sub> al 1%
<b>Desisobutanizador</b>		
Etapas	60	70
Qc (PM)	71,7	166,3
Qr (PM)	63,9	159,2
Especificación parte superior	nC <sub>4</sub> al 1%	isobuteno al 4%
Especificación parte inferior	isobutano al 3% + isobutileno	Relación de reflujo = 14
<b>Utilidad total</b>		
Qc (PM)	126,7	225,6
Qr (PM)	125,8	229,2

### Ejemplo 1

Se simula un proceso similar al ilustrado en la figura 4, incluyendo la zona de separación 4 un desisobutilenizador 40 y un desisobutanizador 44. Los detalles y los resultados se proporcionan en las tablas 5 y 7. Los números de la corriente en la tabla 5 corresponden a aquellos mostrados en la figura 4. La alimentación para el sistema (corrientes 2 y 9) incluye un flujo total de isobutileno de 251 kilotoneladas por año (kta) (78 + 173), 1-buteno de 97 kta y 2-buteno de 196 kta para un flujo total de olefina de 371 kta. La relación de isobutileno a n-butenos en la alimentación 2 es de aproximadamente 0,26. Hay un total de 6 torres de fraccionamiento.

5

Tabla 5.

Corriente	2	8	46	6	9	16	22	30	32	34
Etileno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	89,1	0,0	20,1	0,0	0,0
Propeno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,0	34,1	98,7	0,0
Isobutano	32,6	0,0	95,2	5,2	0,0	2,8	0,0	1,4	0,1	0,0
n-butano	7,9	19,2	0,0	1,6	0,0	0,1	0,0	30,0	0,7	12,3
Tr2-buteno	18,8	47,3	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	5,9	0,1	2,5
1-buteno	15,6	0,7	0,4	53,1	0,0	0,1	0,0	2,4	0,3	0,1
Isobuteno	12,5	0,3	4,4	38,0	100	1,8	0,0	0,5	0,1	0,0
Cis2-buteno	12,6	32,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0	4,5
n-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	63,3
I-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	6,3
n-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,2	0,0	7,8
I-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	97,7	0,1	0,0	2,9
C6+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Caudal, KTA	624	241	204	179	173	88	241	722	251	15

Se lleva a cabo la simulación para cumplir con varios criterios de convergencia y los resultados de la simulación de "estado estacionario" indican lo siguiente. La relación de alimentación de etileno a buteno al reactor de metátesis convencional es de 1,7. El análisis de las corrientes de producto indica que la utilización de nC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 93%; la utilización de iC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 91,4%; y la utilización general de olefinas es de aproximadamente el 92,8% para las olefinas en intervalo tanto de propileno como de gasolina. La producción de C<sub>3</sub> como porcentaje de la alimentación total de olefinas es de aproximadamente el 46,1%. El flujo total de isopentenos e isohexenos es de 235 kta y de pentenos normales y hexenos normales es de 6 kta para una proporción de iC<sub>5-6</sub> a nC<sub>5-6</sub> del 2,5%. Este proceso da como resultado una muy alta eficacia de olefinas C<sub>4</sub> normales a propileno y la utilización de olefinas es elevada.

5

10 **Ejemplo 2**

Se simula un proceso similar al ilustrado en la figura 5, incluyendo la zona de separación 4 un sistema reactor de destilación catalítica 7 (isomerización + fraccionamiento concurrente en un desisobutilizador) y un desisobutanizador 44. Los detalles y los resultados se proporcionan en las tablas 6 y 7. Los números de la corriente en la tabla 6 corresponden a aquellos mostrados en la figura 5. La alimentación para el sistema (corrientes 2 y 9) incluye un flujo total de isobutileno de 344 kilotoneladas por año (kta) (53 + 290), 1-buteno de 68 kta y 2-buteno de 135 kta para un flujo total de olefina de 546 kta. La relación de isobutileno a n-butenos en la alimentación 2 es de aproximadamente 0,26. Hay un total de 6 torres de fraccionamiento.

15

Tabla 6.

Corriente n.º	2	8	46	6	9	16	22	30	32	34
Etileno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	89,1	0,0	20,1	0,0	0,0
Propeno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,0	34,1	98,7	0,0
Isobutano	32,6	0,0	95,2	5,2	0,0	2,8	0,0	1,4	0,1	0,0
n-butano	7,9	19,2	0,0	1,6	0,0	0,1	0,0	30,0	0,7	12,3
Tr2-buteno	18,8	47,3	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	5,9	0,1	2,5
1-buteno	15,6	0,7	0,4	53,1	0,0	0,1	0,0	2,4	0,3	0,1
Isobuteno	12,5	0,3	4,4	38,0	100	1,8	0,0	0,5	0,1	0,0
Cis2-buteno	12,6	32,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0	4,5
n-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	63,3
I-C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	6,3
n-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,2	0,0	7,8
I-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	97,7	0,1	0,0	2,9
C6+	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Caudal, KTA	624	241	204	179	173	88	241	722	251	15

Se lleva a cabo la simulación para cumplir con varios criterios de convergencia y los resultados de la simulación de "estado estacionario" indican lo siguiente. La relación de alimentación de etileno a buteno al reactor de metátesis convencional es de 1,7. El análisis de las corrientes de producto indica que la utilización de nC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 90,7%; la utilización de iC<sub>4</sub> es de aproximadamente el 94,9%; y la utilización general de olefinas es de aproximadamente el 93,3% para las olefinas en intervalo tanto de propileno como de gasolina. La producción de C<sub>3</sub> como porcentaje de la alimentación total de olefinas es de aproximadamente el 45,9%. Este proceso da como resultado una muy alta eficacia de olefinas C<sub>4</sub> normales a propileno y la utilización de olefinas es elevada.

20

25

Tabla 7

Torre de fraccionamiento	Ejemplo 1	Ejemplo 2
<b>Desetanizador (28)</b>		
Etapas	33	33
Qc (PM)	5,51	6,0
Qr (PM)	4,81	4,52
Especificación parte superior	C <sub>3</sub> al 1%	C <sub>3</sub> al 1%
Especificación parte inferior	C <sub>2</sub> al 0,01%	C <sub>2</sub> al 0,01%
<b>Despropanizador (28)</b>		
Etapas	40	40

<b>Torre de fraccionamiento</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>
Qc (PM)	7,4	5,9
Qr (PM)	8,1	7,5
Especificación parte superior	C <sub>3</sub> al 99,99%	C <sub>3</sub> al 99,99%
Especificación parte inferior	C <sub>3</sub> al 0,018%	C <sub>3</sub> al 0,018%
<b>Desisobutilizador (40, 7)</b>		
Etapas	60	60
Qc (PM)	58,4	30,4
Qr (PM)	57,6	24,5
Especificación parte superior	2-buteno al 1%	2-buteno al 1%
Especificación parte inferior	1-buteno al 1%+ isobutileno	1-buteno al 1%+ isobutileno
<b>Desisobutanizador (44)</b>		
Etapas	100	100
Qc (PM)	90,3	60,6
Qr (PM)	90,3	60,6
Especificación parte superior	1-buteno al 5%+ isobutileno	1-buteno al 5%+ isobutileno
Especificación parte inferior	isobutano al 5%	isobutano al 5%
<b>Despropanizador (18)</b>		
Etapas	33	33
Qc (PM)	7,37	4,95
Qr (PM)	14,8	12,2
Especificación parte superior	C <sub>4</sub> al 1%	C <sub>4</sub> al 1%
Especificación parte inferior	C <sub>3</sub> al 0,1%	C <sub>3</sub> al 0,1%
<b>Desbutanizador (18)</b>		
Etapas	20	20
Qc (PM)	15,6	14,5
Qr (PM)	11,7	10,8
Especificación parte superior	C <sub>6</sub> al 1%	C <sub>6</sub> al 1%
Especificación parte inferior	C <sub>5</sub> al 0,1%	C <sub>5</sub> al 0,1%
<b>Utilidad total</b>		
Qc (PM)	184,5	123,3
Qr (PM)	187,3	120,1

Tal como se muestra por los ejemplos anteriores, las realizaciones divulgadas en la presente memoria proporcionan un proceso eficaz para la conversión de olefinas C<sub>4</sub> a propileno.

- 5 Como se ha descrito anteriormente, las realizaciones divulgadas en el presente documento proporcionan la producción de propileno a partir de olefinas C<sub>4</sub>, en los casos donde hay poco o nada de etileno reciente, o hay un exceso de olefinas C<sub>4</sub> en relación con el etileno disponible. De manera comparativa, las realizaciones divulgadas en la presente memoria pueden producir propileno con una utilización muy elevada de olefinas C<sub>4</sub> a propileno. En algunas realizaciones, en los casos donde se convierte el 1-buteno a 2-buteno, por ejemplo, los procesos de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria pueden producir propileno con porcentajes de rendimiento que se aproximan a los de la cantidad teórica de propileno a partir de nC<sub>4</sub> en un proceso de metátesis convencional (con etileno).
- 10 Aunque posiblemente necesite equipos y utilidades fundamentales, a saber, torres de fraccionamiento adicionales en comparación con el proceso en los ejemplos comparativos (6 torres frente a 4 torres en los ejemplos comparativos), la mayor selectividad por el propileno proporcionada por los procesos divulgados en la presente memoria puede superar al mayor gasto de capital y operativo. Como tal, las realizaciones divulgadas en la presente memoria proporcionan un nuevo proceso alternativo para producir propileno a partir de olefinas C<sub>4</sub>, en donde hay poco o nada
- 15 de etileno reciente o hay un exceso de olefinas C<sub>4</sub> en relación con el etileno disponible.

Aunque la divulgación incluye un número limitado de realizaciones, los expertos de la materia, que se beneficien de la presente divulgación, apreciarán que pueden idearse otras realizaciones que no se apartan del ámbito de la presente divulgación. Por consiguiente, el alcance debe limitarse únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de propileno, que comprende:

fraccionar una corriente mixta de hidrocarburos C4 (2) para recuperar una primera fracción (6) que comprende isobuteno y una segunda fracción (8) que comprende 2-buteno;

poner en contacto al menos una porción de la primera fracción (6) con un primer catalizador de metátesis en una primera zona de reacción de metátesis (14);

recuperar un efluente (15) de la primera zona de reacción de metátesis (14) que comprende al menos uno de etileno, propileno, isobuteno no reaccionado, olefinas C5 y olefinas C6;

poner en contacto al menos una porción de la segunda fracción (8) y al menos una porción del etileno en el efluente (15) con un segundo catalizador de metátesis en una segunda zona de reacción de metátesis (24);

recuperar un efluente (30) de la segunda zona de reacción de metátesis (24) que comprende la menos un etileno no reaccionado, propileno, 2-buteno no reaccionado,

fraccionar el efluente (15) de la primera zona de reacción de metátesis (14) y el efluente (30) de la segunda zona de reacción de metátesis (24) para recuperar una fracción de etileno (26), una fracción de propileno (32), una o más fracciones C4 (36) y una fracción (34) que comprende al menos uno de olefinas C5 y C6.

2. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende alimentar la fracción de etileno (26) a la segunda zona de reacción de metátesis (24) como la al menos una porción del etileno en el efluente (15) de la primera zona de reacción de metátesis (14).

3. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende reciclar las una o más fracciones de C4 (36) a al menos una de la primera zona de reacción de metátesis (14) y la segunda zona de reacción de metátesis (24).

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la primera fracción (6) comprende isobuteno y 1-buteno.

5. El proceso de la reivindicación 4, en donde la primera fracción (6) comprende además isobutano, comprendiendo el proceso, además:

fraccionar la primera fracción (6) para recuperar una fracción de isobutano (20) y una fracción que comprende isobuteno y 1-buteno (20); y

alimentar la fracción que comprende isobuteno y 1-buteno (20) a la primera zona de reacción de metátesis (14) como la al menos una porción de la primera fracción (6).

6. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende isomerizar al menos una porción del 2-buteno para formar 1-buteno.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la isomerización se lleva a cabo de manera concurrente con el fraccionamiento de una corriente mixta de hidrocarburos C4 (2).

8. El proceso de la reivindicación 6, en donde la isomerización comprende alimentar una parte de la segunda fracción (8) a una zona de reacción de isomerización (11), recuperar un efluente de la zona de reacción de isomerización (11), y alimentar el efluente de la zona de reacción de isomerización (11) al fraccionamiento de una corriente de hidrocarburo C4 (2).

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde:

la primera fracción (6) comprende además 1-buteno;  
el efluente (15) recuperado de la primera zona de reacción de metátesis (14) comprende además opcionalmente isobuteno no reaccionado;

el fraccionamiento del efluente (15) de la primera zona de reacción de metátesis (14) y el efluente (30) de la segunda zona de reacción de metátesis (24) comprende:

fraccionar el efluente (15) de la primera zona de reacción de metátesis (14) para recuperar una fracción que comprende etileno y propileno (16), una fracción que comprende cualquier isobuteno no reaccionad y cualquier 1-buteno no reaccionado (20) y una fracción que comprende cualquier olefina C5 y C6 (22); y

fraccionar el efluente (30) de la segunda zona de reacción de metátesis (24) y la fracción que comprende etileno y propileno para recuperar una fracción de etileno (26), una fracción de etileno (32), una fracción de C4 (36) y una fracción que comprende al menos uno de olefinas C5 y C6 (34); y

el proceso comprende, además:

alimentar al menos una porción de la fracción de etileno (26) a la segunda zona de reacción de metátesis (24) como el etileno;

5 alimentar al menos una porción de la fracción de C4 (36) a la segunda zona de reacción de metátesis (24); y

alimentar al menos una porción de la fracción que comprende cualquier isobuteno no reaccionado y cualquier 1-buteno no reaccionado (20) a la primera zona de reacción de metátesis (14).

10 10. El proceso de la reivindicación 9, que además comprende:

alimentar una porción de la segunda fracción (8) a una zona de reacción de isomerización (11) que contiene un catalizador de isomerización;

15 poner en contacto el 2-buteno con el catalizador de isomerización para convertir al menos una porción del 2-buteno en 1-buteno;

recuperar un efluente de la zona de reacción de isomerización (11) que comprende el 1-buteno y cualquier 2-buteno no reaccionado; y

20 alimentar el efluente de la zona de reacción de isomerización (11) al fraccionamiento de una corriente mixta de C4.

11. El proceso de la reivindicación 9, en donde la primera fracción (8) comprende además isobutano, comprendiendo el proceso además:

25 fraccionar la primera fracción (8) para recuperar una fracción de isobutano y una fracción que comprende isobuteno y 1-buteno; y

alimentar la fracción que comprende isobuteno y 1-buteno a la primera zona de reacción de metátesis (14) como la al menos una porción de la primera fracción (8).

12. El proceso de la reivindicación 7, que además comprende:

30 alimentar la corriente mixta de hidrocarburos C4 (2) a un sistema de reactor de destilación catalítica (7); en donde:

la corriente mixta de hidrocarburos C4 (2) comprende 1-buteno, 2-buteno e isobuteno;

35 la primera fracción (6) comprende además 1-buteno; y

la isomerización y el fraccionamiento de la corriente mixta de hidrocarburos C4 (2) se llevan a cabo en el sistema de reactor de destilación catalítica (7).

40 13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la primera fracción (6) comprende además isobutano, comprendiendo el proceso, además:

fraccionar la primera fracción para recuperar una fracción de isobutano (46) y una fracción que comprende isobuteno y 1-buteno (6); y

45 alimentar la fracción que comprende isobuteno y 1-buteno (6) a la primera zona de reacción de metátesis (14) como la al menos una porción de la primera fracción.



Figura 1

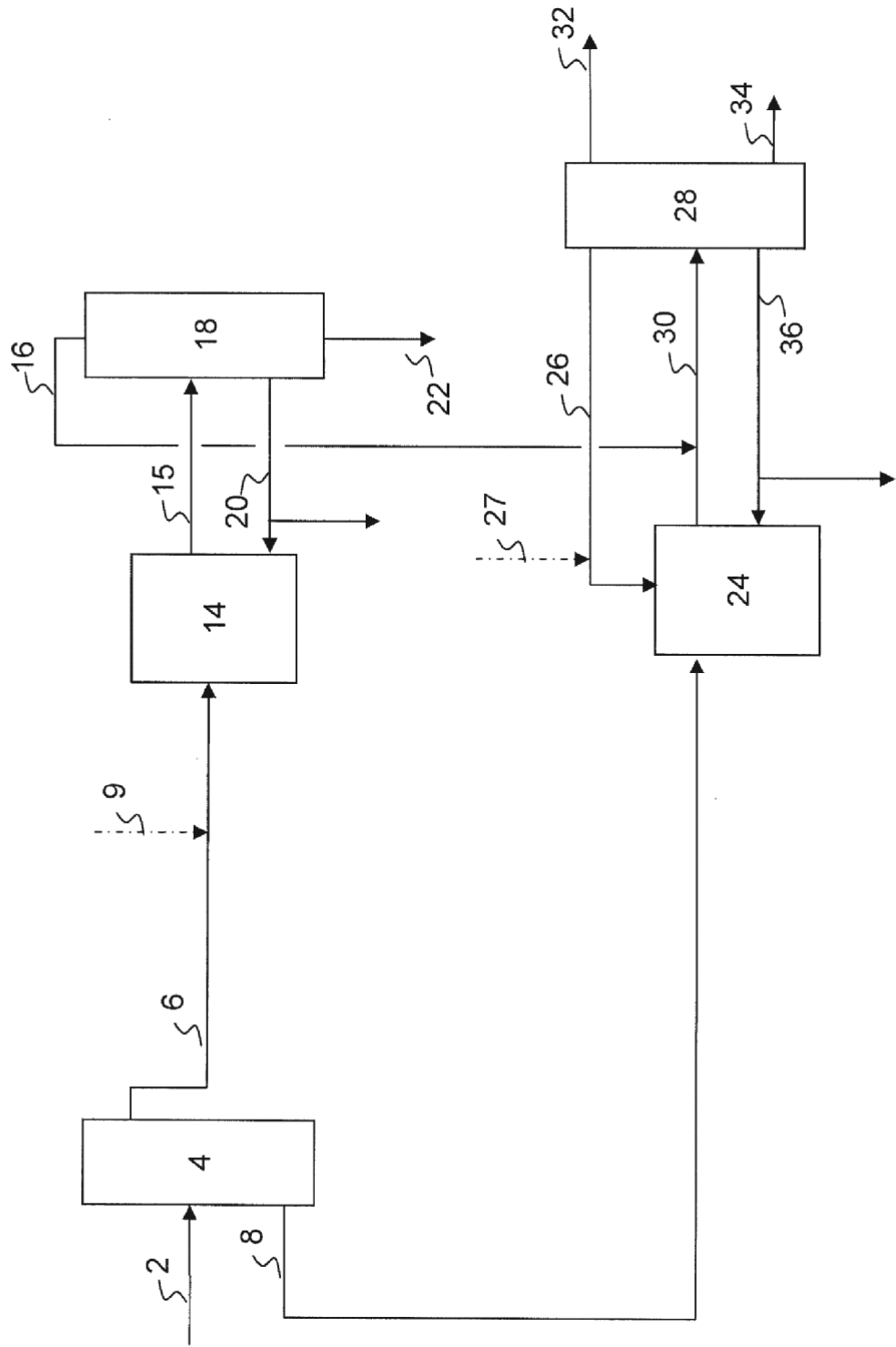


Figura 2

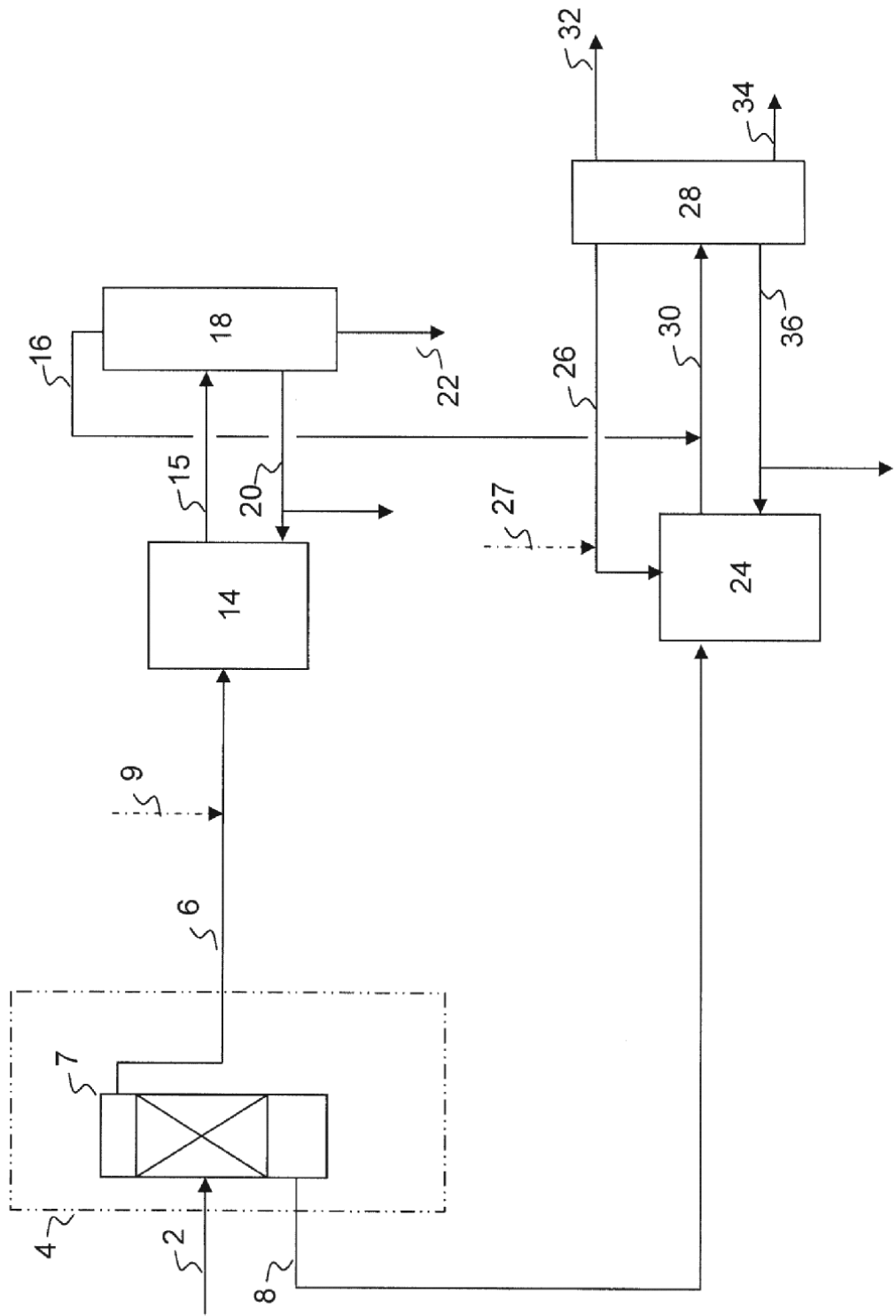


Figura 3

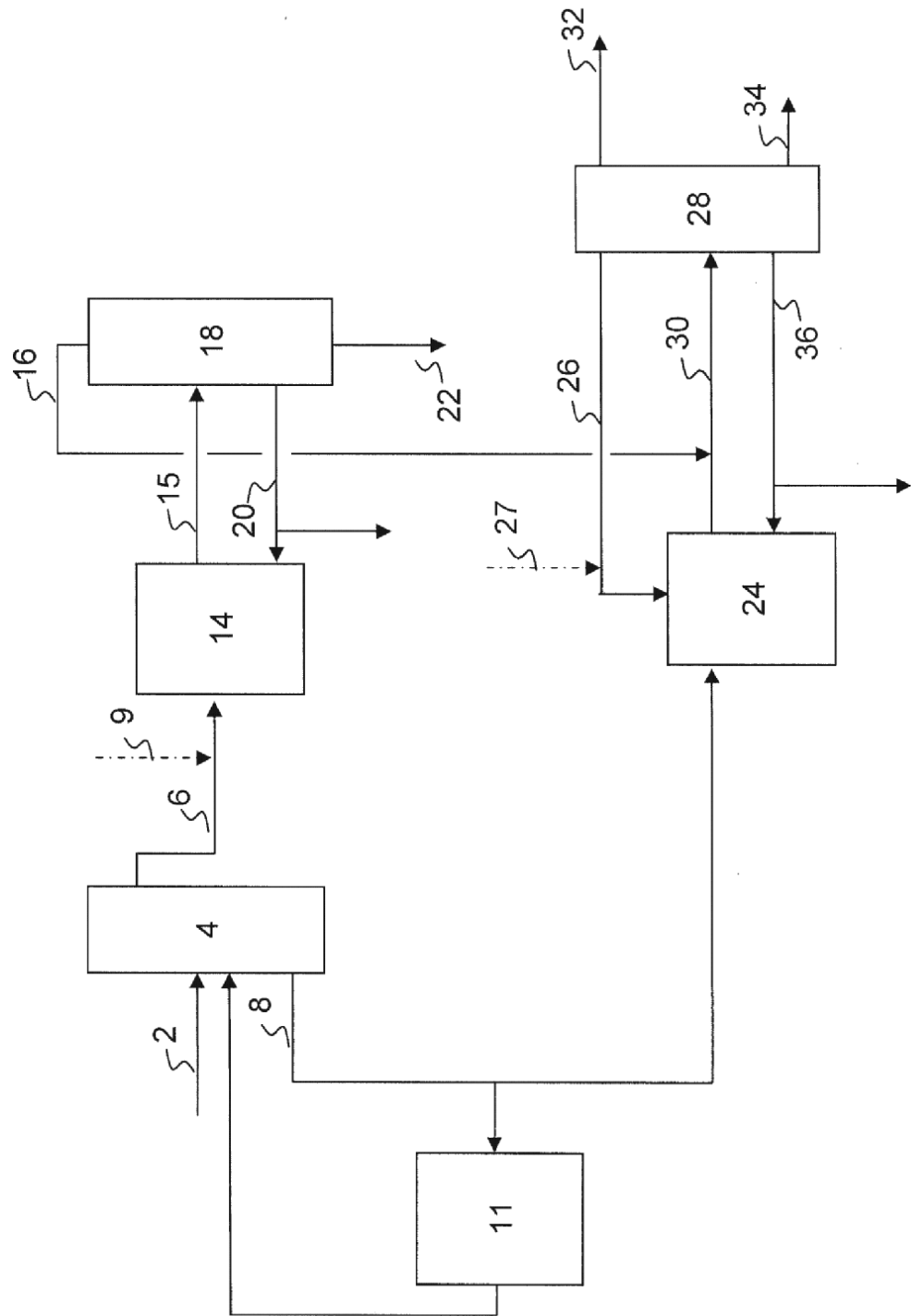


Figura 4

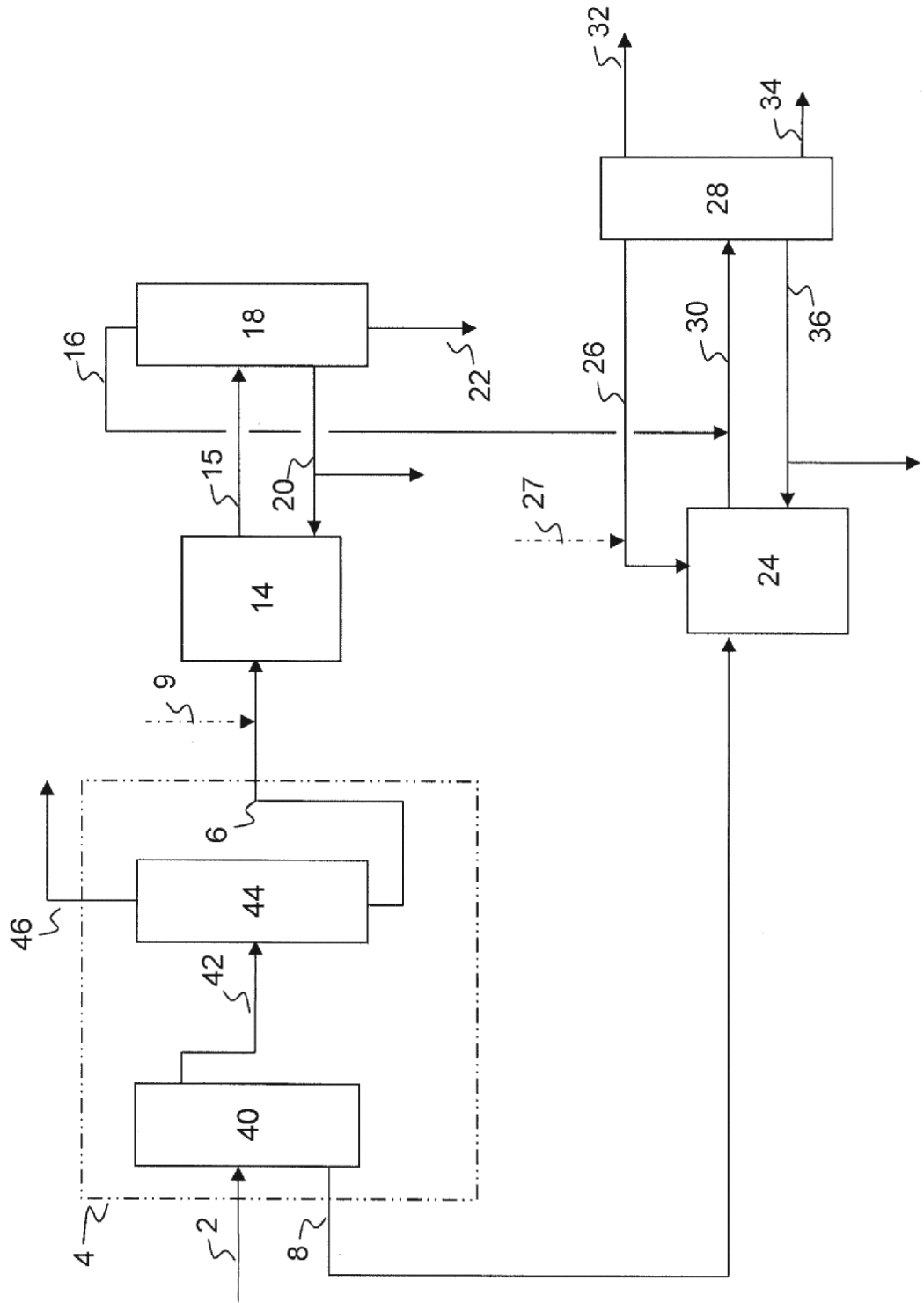


Figura 5

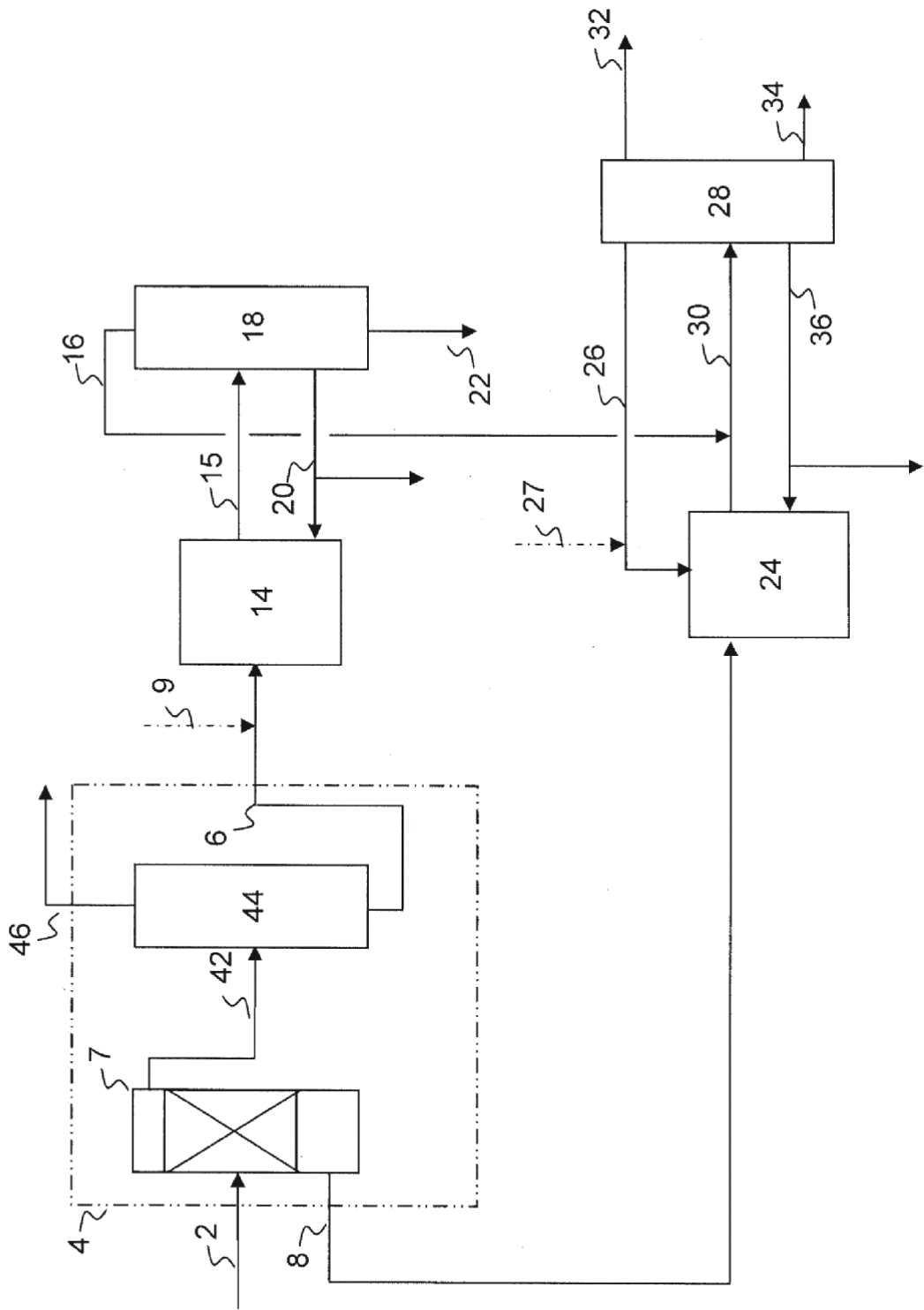


Figura 6

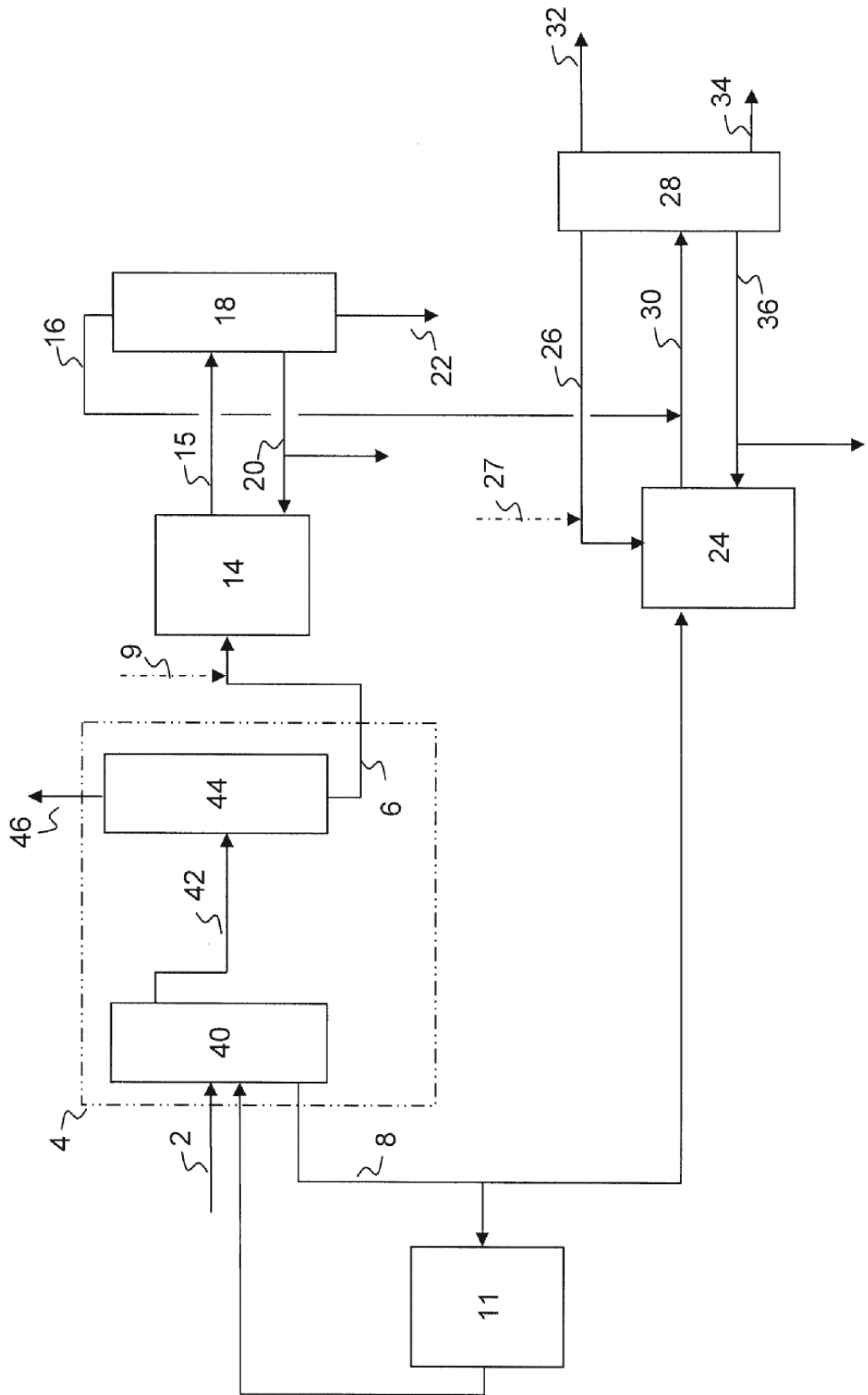


Figura 7 (técnica anterior)

