(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 650 119**

(51) Int. CI.:

C10G 45/58 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
C10G 70/04 (2006.01)
C07C 5/13 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)
C07C 5/27 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2014 PCT/EP2014/068842**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15032860**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2014 E 14761336 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 3041917**

(54) Título: **Procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados**

(30) Prioridad:

05.09.2013 DE 102013014867
05.09.2013 DE 102013014802
25.09.2013 EP 13004660
25.09.2013 EP 13004661

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SCHMIDT, GUNTHER;
WALTER, STEFANIE y
FRITZ, HELMUT

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados

La invención se refiere a un procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados.

Estado de la técnica

Los procedimientos y dispositivos para la craqueo con vapor (en inglés Steam Cracking) de hidrocarburos son conocidos y se describen, a modo de ejemplo, en el artículo "Ethylene" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, online desde el 15 de Abril de 2007, DOI 10.1002/14356007.a10_045.pub2. El documento US 2011/112345 A1 da a conocer un procedimiento para la generación de olefinas que contienen etileno y propileno. El documento US 3,922,216 A da a conocer un procedimiento en el que se reúne una corriente de hidrocarburos, que contiene predominantemente hidrocarburos con dos a cinco átomos de carbono, tras la eliminación de isobutano, con una corriente de hidrocarburos que contiene hidrocarburos con nueve y más átomos de carbono. La corriente formada en este caso se somete a una procedimiento de craqueo con vapor. El documento EP 2 062 865 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de etileno, propileno e isopreno a partir de hidrocarburos ligeros, en el que se separa isobutano a partir de una fracción de butano, que puede contener etano opcionalmente. El resto se puede hacer reaccionar en una o varias zonas de craqueo en un procedimiento de craqueo con vapor. En el documento DE 28 05 179 A1, el documento US 6,743,958 B2, el documento US 5,523,502 A, el documento US 2011/112345 A1 y el documento US 4,091,046 A se indican procedimientos del mismo género.

En procedimientos y dispositivos para el craqueo con vapor más recientes se emplean en medida creciente condiciones de craqueo suaves (véase más adelante), ya que en en éstas se pueden obtener especialmente los denominados productos de valor, a modo de ejemplo propileno y butadieno, con rendimiento mejorado, como se explica a continuación. No obstante, al mismo tiempo, en condiciones de craqueo suaves, también se reduce la conversión de la hornada, de modo que los compuestos contenidos en la misma se recuperan en el gas de craqueo en cantidad relativamente reducida, y conducen a una “dilución“ de los productos de valor.

Era tarea de la presente invención remediar esta circunstancia, y evitar los inconvenientes de las condiciones de craqueo suaves manteniendo sus ventajas. Mediante una reducción del efecto de dilución mencionado se aumenta en especial la concentración y la cantidad de productos de valor, en especial de 1,3-butadieno.

Manifestación de la invención

Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados con las características de la reivindicación 1. Son objeto de las reividicaciones dependientes, así como de la siguiente descripción, acondicionamientos preferentes.

Antes de la explicación de las características y ventajas de la presente invención se explican sus bases y los conceptos empleados.

Los procedimientos de craqueo con 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 coils), o grupos de tubos de reacción correspondientes también en diferentes condiciones de craqueo. Los tubos de reacción o grupos de tubos de reacción accionados bajo condiciones de craqueo iguales o comparables, pero en caso dado también bajo condiciones de craqueo homogéneas, se denominan a continuación “hornos de craqueo“. Un horno de craqueo, en el lenguaje aquí empleado, es una unidad constructiva empleada para el craqueo con vapor, que expone una hornada a condiciones de craqueo iguales o comparables. Una unidad para el craqueo con vapor puede presentar uno o varios hornos de craqueo de tal naturaleza.

Con el concepto “hornada“; en este caso se denomina una o varias corrientes líquidas y/o gaseosas, que se alimentan a uno o varios hornos de craqueo. También las corrientes obtenidas mediante un correspondiente procedimiento de craqueo con vapor, como se explica más adelante, se pueden devolver a uno o varios hornos de craqueo y emplear de nuevo como hornada. Como hornada son apropiados un gran número de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos de etano a gasóleo hasta un punto de ebullición típicamente de 600ºC.

Una hornada puede estar constituida por un denominado “empleo fresco“, es decir, por un empleo que se pone a disposición desde fuera de la instalación, y se obtiene, a modo de ejemplo, a partir de una o varias fracciones de petróleo, componentes de gas natural con dos a cuatro átomos de carbono y/o condensados de gas natural. Una hornada puede estar constituida también por una o varias de las denominadas “corrientes de reciclaje“, es decir, corrientes que se generan en la propia instalación y se devuelven a un correspondiente horno de craqueo. Un horno de craqueo puede estar constituido por una mezcla de uno o varios empleos frescos con una o varias corrientes de reciclaje.

La hornada se hace reaccionar al menos parcialmente en el respectivo horno de craqueo, y abandona el horno de craqueo como el denominado “gas crudo“, que, como se explica a continuación con referencia a las figuras 1A y 1B, se puede someter a una serie de pasos de tratamiento subsiguiente. Tales pasos de tratamiento subsiguiente comprenden en primer lugar una elaboración del gas crudo, a modo de ejemplo mediante extinción, refrigeración y secado, mediante lo cual se obtiene un denominado “gas de craqueo“. Ocasionalmente, ya el gas crudo se denomina también gas de craqueo.

Los procedimientos de uso común comprenden en especial la separación del gas de craqueo en una serie de fracciones en base a los diferentes puntos de ebullición de los componentes contenidos. En el mundo técnico, a tal efecto se emplean abreviaturas, que indican el número de carbonos de los hidrocarburos contenidos de modo predominante o exclusivo en cada caso. De este modo, una “fracción C1“ es una fracción que contiene de modo predominante o exclusivo metano (aunque, según convención, bajo ciertas circunstancias también hidrógeno, llamado también “fracción C1 menos“). Por el contrario, una “fracción C2“ contiene de modo predominante o exclusivo etano, etileno y/o acetileno. Por el contrario, una “fracción C3“ contiene de modo predominante propano, propileno, metilacetileno y/o propadieno. Una “fracción C4“ contiene de modo predominante o exclusivo butano, buteno, butadieno y/o butino, pudiendo estar contenidos los respectivos isómeros en diferentes fracciones según fuente de la fracción C4. Lo mismo es válido también para una “fracción C5“ y las fracciones superiores. Se pueden reunir tales fracciones de tal naturaleza también según procedimiento y/o denominación. A modo de ejemplo, una “fracción C2 más“ contiene de modo predominante o exclusivo hidrocarburos con dos o más, y una “fracción C2 menos“ contiene de modo predominante o exclusivo hidrocarburos con uno o dos átomos de carbono.

En el lenguaje aquí empleado, las corrientes líquidas y gaseosas pueden ser ricas o pobres en uno o varios componentes, pudienjdo representar “rico“ un contenido de al menos un 90%, 95%, 99%, 99,5%, 99,9%, 99,99% o un 99,999% y "pobre" un contenido de un máximo de un 10%, 5%, 1%, 0,1%, 0,01% o un 0,001% sobre base molar, ponderal o volumétrica. El concepto “predominante“ designa un contenido de al menos un 50%, 60%, 70%, 80% o un 90, o corresponde al concepto "rico". En el lenguaje aquí empleado, las corrientes líquidas y gaseosas pueden estar además enriquecidas o empobrecidas en uno o varios componentes, refiriéndose estos conceptos a un correspondiente contenido en una mezcla de partida, a partir de la cual se obtuvo la corriente líquida o gaseosa. La corriente líquida o gaseosa está “enriquecida“ si ésta contiene al menos 1,1 veces, 1,5 veces, 2 veces, 5 veces, 10 veces, 100 veces 0 1000 veces el contenido, y está “empobrecida“ si contiene a lo sumo 0,9 veces, 0,5 veces, 0,1 veces, 0,01 veces o 0,001 veces el contenido en un componente correspondiente, referido a la mezcla de partida.

Una corriente puede ser “derivada“ de otra corriente, a modo de ejemplo mediante dilución, concentración, enriquecimiento, empobrecimiento, separación o reacción de cualquiera de los componentes, mediante pasos de separación, o también mediante una purificación con al menos una corriente ulterior. Una corriente derivada se puede formar también mediante distribución de una corriente de partida en al menos dos corrientes parciales, siendo entonces tal corriente derivada cada corriente parcial, o también una corriente residual tras separación de otra corriente.

Las mencionadas “condiciones de craqueo“ en un horno de craqueo comprenden, entre otras, la presión parcial de la hornada, sobre la que se puede influir mediante la adición de diversas cantidades de vapor y la presión ajustada en el horno de craqueo, el tiempo de residencia en el horno de craqueo, así como las temperaturas y los perfiles de temperatura empleados en el mismo. También desempeña un papel la geometría del horno y la configuración del horno. Para la producción de etileno se acciona un horno de craqueo, a modo de ejemplo, a una temperatura de entrada del horno de 500 a 680ºC, y a una temperatura de salida del horno de 775 a 875ºC. En este caso, la “temperatura de entrada del horno“ es la temperatura de una corriente gaseosa al comienzo de un tubo de reacción, y la “temperatura de salida del horno“ es la temperatura de una corriente gaseosa al final del tubo de reacción. En el último caso se trata típicamente de la temperatura máxima a la que se calienta la correspondiente corriente gaseosa. En este caso, la hornada se mezcla a una presión, medida igualmente en la salida del horno, de 165 a 225 kPa de vapor en una proporción típicamente de 0,25 a 0,85 kg/kg. Los valores empleados específicamente son dependientes de la hornada empleada en cada caso y de los productos de craqueo deseados.

Ya que los citados valores se influyen recíprocamente al menos en parte, para la caracterización de las condiciones de craqueo se ha impuesto el concepto “severidad de craqueo“ (en inglés cracking severity). Para hornadas líquidas, la severidad de craqueo se puede describir a través de la relación de propileno a etileno (P/E) o como la relación de metano a propileno (M/P) en el gas de craqueo sobre base ponderal (kg/kg). La relación P/E y la relación M/P son dependientes directamente de la temperatura, pero, en contrapartida a la temperatura real en o a la salida de un horno de craqueo, se pueden medir mucho más exáctamente, y emplear, a modo de ejemplo, como magnitudes de regulación en un correspondiente procedimiento de regulación. No obstante, solo bajo ciertas circunstancias la relación P/E es apropiada para la caracterización de la severidad de craqueo en hornadas gaseosas, o bien compuestos con dos a cuatro átomos de carbono.

Para hornadas gaseosas, la reacción, o bien conversión de un componente de la hornada considerado en cada caso, se puede indicar como medida de la severidad de craqueo. El concepto reacción, o bien conversión (en inglés conversion), se emplea en este caso como es habitaul en el mundo técnico (véase, a modo de ejemplo, el

mencionado artículo "Ethylene" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry). En especial para las fracciones C4, o bien corrientes parciales C4, es convenientemente apropiada una descripción de la severidad de craqueo a través de la reacción de componentes clave, como n-butano e iso-butano.

Las severidades de craqueo, o bien las condiciones de craqueo, son “agudas“ si se hace reaccionar n-butano en una fracción correspondiente en más de un 92 %. En condiciones de craqueo aún más severas se hace reaccionar n-butano, en caso dado, también en más de un 93%, 94% o 95%. Una reacción de n-butano en un 100 % no tiene lugar típicamente. Por consiguiente, el límite superior de las severidades de severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo “agudas“, se sitúa, a modo de ejemplo, en un 99%, 98%, 97% o 96% de conversión de n-butano. Por el contrario, las severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo, son “suaves“ si se hace reaccionar n-butano en menos de un 92 %. En el caso de menos de un 91 %, menos de un 90 %, menos de un 89 %, menos de un 88 %, o menos de un 87 % de conversión de n-butano, se presentan en medida creciente severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo más suaves. En el caso de menos de un 86 % de conversión de n-butano, las severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo, se denominan “muy suaves“. Severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo muy suaves comprenden también, a modo de ejemplo, una conversión de n-butano de menos de un 85%, 84%, 83%, 82%, 81%, 80%, 79%, 78%, 77%, 76%, 75%, 70% o un 65% y más de un 50% o un 60%.

Las severidades de craqueo, o bien las condiciones de craqueo, son también “agudas“ si se transforma iso-butano en una fracción correspondiente en más de un 91 %. En condiciones de craqueo aún más agudas se transforma iso-butano, en caso dado, también en más de un 92%, 93% o 94%. Tampoco se efectúa típicamente una reacción de iso-butano en un 100 %. Por lo tanto, el límite superior de severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo “agudas“, se sitúa, a modo de ejemplo, en un 99%, 98%, 97% o un 96% de conversión de iso-butano. Por el contrario, Las severidades de craqueo, o bien las condiciones de craqueo, son “suaves“ si se transforma iso-butano en menos de un 91 %. En menos de un 90 %, menos de un 89 %, menos de un 88 %, menos de un 87 % o menos de un 86 % de conversión de isobutano se presentan en medida creciente severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo más suaves. En menos de un 83 % de conversión de iso-butano, las severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo, se denominan “muy suaves“ en este caso. Severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo muy suaves comprenden también, a modo de ejemplo, una conversión de iso-butano de menos de un 82%, 81%, 80%, 79%, 78%, 77%, 76%, 75% o un 70% y de más de un 45% o un 50%.

Las citadas severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo, dependen especialmente de la temperatura de salida del horno en el extremo del tubo de reacción o de los tubos de reacción, o bien hornos de craqueo empleados en cada caso. Cuanto más elevada es ésta, tanto más “agudas“, cuanto más reducida es la misma, tanto más “suaves“son las severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo.

Además es evidente que la reacción de otros componentes no tiene por qué ser idéntica a la de n- e iso-butano. A modo de ejemplo, si se craquean 1- y 2-buteno junto con n-butano, éstos se transforman típicamente en un mayor alcance que el n-butano. Por el contrario, el iso-buteno se transforma en menor alcance que el iso-butano, si se craquea conjuntamente con éstos. Con una conversión porcentual de un componente clave, en este caso n-butano, o bien iso-butano, respectivamente se interrelacionan una temperatura de salida del horno y las correspondientes conversiones porcentuales de los demás componentes en el empleo. Esta temperatura de salida del horno es dependiente a su vez del horno de craqueo. La diferencia entre las conversiones porcentuales respectivas es dependiente de una serie de factores ulteriores.

Ventajas de la invención

La presente invención aprte de un procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados, en el que se pone a disposición una corriente de hidrocarburos que presenta predominantemente, es decir, al menos un 80 % de hidrocarburos ramificados y no ramificados con cuatro átomos de carbono (a continuación y correspondientemente al uso del lenguaje habitual denominada fracción C4 o corriente de hidrocarburos C4; denominación abreviada y signos de referencia en las figuras: C4). En este aspecto, el procedimiento según la invención corresponde, a modo de ejemplo, a procedimientos conocidos para la generación de productos hidrocarbonados mediante craqueo con vapor, en los que se separa tal corriente de hidrocarburos C4 a partir de un gas de craqueo, que se elaboró en caso dado. Esto se puede efectuar en instalaciones conocidas en un denominado desbutanizador (que separa, no obstante, también todos los demás hidrocarburos con cuatro átomos de carbono a partir de una correspondiente corriente de hidrocarburos). Se muestran detalles a tal efecto en el mencionado artículo "Ethylene" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, y se ejemplifica bajo referencia a las figuras 1A y 1B.

No obstante, la invención no está limitada al empleo de corrientes de hidrocarburo C4, que se ponen a disposición mediante craqueo con vapor y pasos de procedimiento subordinados, sino que es igualmente apropiada también para corrientes de hidrocarburo C4 que se generan al menos parcialmente por medio de otros procedimientos, a modo de ejemplo por medio de procesos de refinería. A modo de ejemplo, la invención se puede emplear con corrientes C4, que no se craquearon con vapor previamente, y que se alimentan solo a continuación a un correspondiente proceso de craqueo con vapor. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, de fracciones de

petróleo, componentes de gas natural con dos a cuatro átomos de carbono, condensados de gas natural, etc, o productos procedentes de procesos de transformación en refinería. En especial, tal corriente de hidrocarburos C4 se puede someter a uno o varios procesos, por medio de los cuales se transforman y/o se separan los compuestos contenidos en la corriente de hidrocarburos C4.

La invención prevé ahora obtener, a partir de esta corriente de hidrocarburo C4 o una corriente derivada de la misma, una corriente parcial predominantemente, en decir, al menos con un 80 % de hidrocarburos no ramificados con cuatro átomos de carbono (es decir, compuestos n-C4, por lo tanto denominados fracción n-C4 o corriente parcial n-C4; denominación abreviada y signos de referencia en las figuras: n-C4) y una corriente parcial predominantemente con hidrocarburos ramifidcados con cuatro átomos de carbono (es decir, compuestos iso-C4, por lo tanto denominados fracción iso-C4 o corriente parcial iso-C4; denominación abreviada y signos de referencia en las figuras: i-C4).

La invención prevé craquear al menos una parte de la corriente parcial n-C4 o de una corriente derivada de la misma con una severidad de craqueo en la que el n-butano contenido en la corriente parcial n-C4 se transforma en al menos un 50 % y en menos de un 92 %. Por lo tanto, en este caso se emplean severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo muy suaves. Éstas pueden corresponder, a modo de ejemplo, también a menos de un 90%, 88%, 86%, 84%, 82%, 80%, 78%, 76%, 74%, 72%, 70% o un 65%, pero, a modo de ejemplo, a más de un 50 % o un 60 % de conversión de n-butano. En condiciones de disociación suaves, en relación con el empleo fresco se forman más productos deseados, como butadieno y propileno, de modo que el rendimiento aumenta y se mejora el producto.

En este caso, el “craqueo“ comprende la alimentación a un horno de craqueo según la definición dada al inicio de la corriente parcial n-C4 o una corriente derivada de la misma (o una fracción correspondiente) por separado o junto con otras corrientes, en caso dado también tras reunión previa para dar una corriente conjunta, y la extracción de un gas de craqueo del horno de craqueo.

Los compuestos iso-C4 contenidos en la corriente parcial iso-C4, a modo de ejemplo antes de una alimentación de una correspondiente corriente parcial a un horno de craqueo (véase a continuación) y/o antes de una extracción como producto y/o antes de una separación ulterior de la corriente parcial iso-C4, se hacen reaccionar ventajosamente, al menos en parte por medio de un procedimiento de isomerización de esqueleto, para dar compuestos n-C4. Un procedimietno de isomerización de esqueleto correspondiente comprende el empleo de catalizadores apropiados y condiciones de reacción convenientes, a modo de ejemplo como se dan a conocer en el documento US 6 743 958 B2 o el documento US 6 916 448 B2:

Una isomerización de esqueleto se puede efectuar bajo empleo de catalizadores de óxido metálico (en los que se puede emplear óxido de γ-aluminio como adsorbente, como soporte de catalizador y/o como el propio catalizador). En este caso, también se puede emplear, a modo de ejemplo, óxido de aluminio activado y/o tratado con vapor, como se indica en el documento US 3 558 733 A. Además se pueden emplear compuestos que contienen titanio o boro, en especial en combinación con óxido de η- o γ-aluminio, como se describe en el documento US 5 321 195 A y en el documento US 5 659 104 A. Otros compuestos empleables son óxidos de aluminio halogenados, como se dan a conocer, a modo de ejemplo, en el documento US 2 417 647 A, bauxita o zeolita. También es conocido el empleo de tamices moleculares de estructura microporosa en este contexto, a modo de ejemplo por el documento EP 0 523 838 A1, el documento EP 0 501 577 A1, así como el documento EP 0 740 957 A1. Estos últimos pueden formar también fases activas de catalizadores. Los catalizadores basados en óxido de aluminio se emplean en general en presencia de agua a temperaturas de 200 a 700ºC y presiones de 0,1 a 2 MPa, en especial a temperaturas de 300 a 570ºC y presiones de 0,1 a 1 MPa. De las citadas publicaciones se pueden extraer otras condiciones de reacción para la isomerización de esqueleto.

Los compuestos n-C4 obtenidos mediante la isomerización de esqueleto se someten ventajosamente, del mismo modo, a las condiciones de craqueo suaves mencionadas con anterioridad; en especial, éstos se pueden reunir con la corriente parcial n-C4, que se obtiene según la invención a partir de la corriente de hidrocarburos C4. Los compuestos iso-C4 no transformados en la isomerización de esqueleto (primeramente) se pueden esclusar al menos parcialmente fuera de la correspondiente instalación, someter a condiciones de craqueo severas y/o someter de nuevo a uno de los procesos explicados anteriormente y a continuación. En especial puede ser ventajoso someter al menos una parte de estos compuestos iso-C4 a la isomerización de esqueleto expliada, hasta que se haya efectuado una conversión completa. También puede ser ventajoso reunir la corriente total contenida en la isomerización de esqueleto, que contiene compuestos n-C4 y compuestos iso-C4 (no transformados), con la corriente de hidrocarburos C4 empleada como corriente de partida. De este modo, los compuestos n-C4 contenidos se pueden separar por medio del mismo dispositivo que está presente de por sí para la obtención de la corriente parcial n-C4 y de la corriente parcial iso-C4. En este caso se puede efectuar una alimentación en cualquier punto, es decir, aguas arriba o aguas abajo de cualquier proceso llevado a cabo antes de la obtención de la corriente parcial n-C4 y de la corriente parcial iso-C4, de modo que éstas se pueden aplicar también a los compuestos obtenidos en la isomerización de esqueleto.

El craqueo con vapor de fracciones C4 de diferente procedencia es estado de la técnica. Con las herramientas presentes es posible una predicción fiable del resultado de craqueo. Por regla general, éstas se presentan como mezclas de compuestos C4 ramificados y no ramificados. En los empleos frescos mencionados anteriormente, éstos comprenden predominantemente compuestos parafínicos, en corrientes de reciclado de procesos de craqueo de vapor o en productos de otros procedimientos de elaboración (por ejemplo a partir de refinerías) predominantemente compuestos olefínicos.

En especial en el caso de craqueo de naftas en condiciones de craqueo suaves, o en una fracción elevada de empleos frescos C4, también la proporción de la fracción C4 obtenida a partir del correspondientes gas de craqueo es elevada, y en especial presenta una baja concentración en 1,3-butadieno, y en caso dado otros productos de valor, que se deben extraer a partir de la fracción C4. Como consecuencia, la obtención de 1,3-butadieno no es rentable.

En especial en el caso de craqueo con vapor de hidrocarburos en condiciones inusualmente suaves, como se ha mencionado, se llega a un claro aumento cuantitativo de algunas fracciones de producto, y a una reducción, vinculada al mismo, de la concentración de productos de valor contenidos (efecto de dilución). De este modo se dificulta o se complica la obtención de los productos de valor.

La invención tomaba como base la idea de que los compuestos C4 ramificados en el horno de craqueo contribuyen a la formación de 1,3-butadieno en poco volumen por motivos estructurales. Una formación de metano relativamente elevada a partir de tales compuestos es inevitable, en especial si los compuestos C4 ramificados se reciclan hasta reacción completa. Por lo tanto, si las corrientes de hidrocarburos C4 con compuestos C4 ramificados y no ramificados se disocian en suma bajo condiciones suaves, o incluso muy suaves, de esto resultan fracciones C4 de corrientes cuantitativas relativamente elevadas con concentración de 1,3-butadieno simultáneamente reducida.

Según la invención, este efecto se contrarresta obteniéndose a partir de la corriente de hidrocarburos C4, antes del craqueo con vapor, a modo de ejemplo mediante destilación, la corriente parcial n-C4, y craquéandose ésta, o bien los compuestos n-C4 contenidos predominantemente en la misma, pero preferentemente no craqueándose los compuestos iso-C4, en las condiciones de disociación suaves indicadas. Los compuestos iso-C4, que, como se ha explicado, se separan en una corriente parcial iso-C4, y se presentan aún como tal también tras procedimientos posteriores eventuales, por ejemplo la isomerización de esqueleto, se pueden obtener como productos al menos parcialmente.

No obstante, la corriente parcial iso-C4 o una corriente derivada de la misma, a modo de ejemplo una corriente o corriente parcial presente aguas abajo de un procedimiento de hidrogenación (véase más adelante) o de un procedimiento de isomerización de esqueleto, al menos en parte con severidad de craqueo elevada. En tal caso, en contrapartida a la corriente parcial n-C4, que se craquea en particular en condiciones particularmente suaves, se emplean condiciones de craqueo muy severas.

Por lo tanto, de modo ventajoso, la corriente parcial iso-C4, o una corriente derivada de la misma, se craquea al menos parcialmente con una severidad de disociación en la que el iso-butano contenido en la misma se transforma en más de un 91 %. En este caso, el “craqueo“ comprende también la alimentación la corriente parcial iso-C4 o la corriente derivada de la misma (o una proporción correspondiente), por separado o junto con otras corrientes, en caso dado también tras reunión previa para dar una corriente conjunta, a un horno de disociación según la definición dada inicialmente, y la extracción de un gas de craqueo del horno de craqueo.

Por lo tanto, las severidades de craqueo empleadas para el craqueo de la corriente parcial iso-C4 son más elevadas que las severidades de craqueo empleadas para el craqueo de la corriente parcial n-C4, relacionándose entre sí los en este caso los conceptos “más elevado“ y “más reducido“. Por lo tanto, ventajosamente, al menos una parte de la corriente parcial iso-C4 o de una corriente derivada de la misma se craquea con una primera severidad de craqueo, y al menos una parte de la corriente parcial n-C4 o de una corriente derivada de la misma se craquea con una segunda severidad de craqueo, siendo la primera severidad de craqueo más elevada que la segunda, o bien siendo la segunda severidad de craqueo menor que la primera.

Mediante la invención, bajo mantenimiento de sus ventajas, los inconvenientes del craqueo suave se reducen, o bien se evitan completamente, es decir, se reduce la cantidad de la fracción C4 y de este modo se aumenta la concentración del producto objetivo, en este caso especialmente 1,3-butadieno. Se reduce el gasto de extracción específico.

Por lo tanto, el núcleo de la invención consiste en la minimización de la fracción C4 en suma mediante la aplicación selectiva de condiciones de craqueo en especial muy suaves sobre los compuestos n-C4, de modo que de modo que se obtienen las selectividades elevadas alcanzables de este modo, por ejemplo hacia 1,3-butadieno. En este

caso se efectúa ventajosamente un aumento selectivo de la reacción estructural de compuestos iso-C4, a modo de ejemplo mediante el craqueo severo tras una separación de los compuestos n-C4 efectuada previamente.

Por lo tanto, para la mejora de la separación de compuestos iso- y n-C4, la invención prevé además transformar al menos parcialmente en 2-buteno el 1-buteno contenido en la corriente de hidrocarburos C4, es decir, en la corriente de hidrocarburos que presenta hidrocarburos con cuatro átomos de carbono predominantemente ramificados y no ramificados. A tal efecto se emplea un procedimiento de hidroisomerización.

La corriente de hidrocarburos C4, o al menos una corriente derivada de la corriente de hidrocarburos C4 (es decir, separada, reunida con otra corriente, etc), se alimenta en este caso a al menos un reactor de hidroisomerización. Se obtiene una corriente de hidrocarburos C4 enriquecida en 2-buteno y simultáneamente empobrecida en 1-buteno, en la que, en caso dado, también se hicieron reaccionar otros componentes mediante el procedimiento de hidroisomerización. Por ejemplo, de este modo también se puede efectuar una eliminación de trazas de butadieno remanentes. No obstante, los componentes no transformados mediante el procedimiento de hidromerización están contenidos ulteriormente en esta corriente. Tal corriente se denomina también “corriente de descarga“ del procedimiento de hidroisomerización (o bien de un reactor de hidroisomerización empleado en este caso). Se trata de una corriente derivada de la corriente de hidrocarburos C4.

También puede ser ventajoso alimentar a la corriente de hidrocarburos C4, que presenta predominantemente hidrocarburos ramificados y no ramificados con cuatro átomos de carbono respectivamente, antes o después de la hidromerización u otro proceso, al menos una corriente adicional, en especial una corriente que contiene butino (C4-acetilenos) y/o hidrocarburos con cinco átomos de carbono. A modo de ejemplo, en este caso se pueden emplear compuestos C5 extraídos concomitantemente en una extracción de butadieno (véase más adelante), que se alimentan de este modo a una explotación razonable.

Esta hidroisomerización asegura una transformación de 1-buteno en 2-buteno en una correspondiente corriente de hidrocarburos C4, con lo cual se simplifica claramente una separación de los compuestos iso-C4 de los compuestos n-C4. Esto resulta del punto de ebullición de 2-buteno, claramente más elevado, o bien de ambos isómeros del mismo (cis-2-buteno: 3,72ºC a presión atmosférica; trans-2-buteno: 0,88ºC a presión atmosférica) frente a 1-buteno (-6,26ºC a presión atmosférica). Por el contrario, en base a su punto de ebullición, en la práctica no se puede separar por destilación 1-buteno de iso-buteno, con punto de ebullición casi idéntico (-6,9ºC a presión atmosférica). Por lo tanto, el pensamiento básico de la presente invención, esto es, la separación de compuestos iso-C4 desfavorables para condiciones de craqueo muy suaves antes de la disociación suave, se puede realizar de manera fácil y económica mediante la hidroisomerización. Adicionalmente, mediante la hidroisomerización se pueden transformar C4-acetilenos en n-butenos.

Los procedimientos de hidroisomerización son conocidos en sí y se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 1 871 730 B1, el documento US 2002/169346 A1, el documento US 6 420 619 B1, el documento US 6 075 173 A y el documento WO 93/21137 A1. En tales procedimientos se conduce típicamente una corriente correspondiente a través de un reactor de hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización. El reactor de hidroisomerización está configurado típicamente como reactor de lecho fijo. Preferentemente, por medio del procedimiento de hidroisomerización se obtiene una conversión completa de 1-buteno a 2-buteno. No obstante, la conversión efectuada de hecho resulta, entre otras, de consideraciones económicas.

Se producen ventajas especiales si la corriente parcial iso-C4, es decir, aquella que presenta hidrocarburos con cuatro átomos de carbono predominantemente ramificados, o una corriente derivada de la misma, en caso dado antes de un craqueo con vapor subsiguiente, se somete al menos parcialmente a un procedimiento de hidrogenación. En este caso, el iso-buteno (olefínico) contenido se transforma al menos parcialmente en iso-butano (parafínico). El iso-butano se puede transformar en productos más fácilmente, o bien más convenientemente utilizables, en el procedimiento de craqueo posterior, es decir, con la severidad de craqueo más elevada. Esto posibilita una reducción ulterior de la cantidad de la fracción C4, y de este modo una concentración de productos objetivo, como se menciona anteriormente.

Para la hidrogenación e hidroisomerización de olefinas o mezclas de hidrocarburos que contienen olefina, por el estado de la técnica son conocidos numerosos procedimientos catalíticos, que se pueden emplear también en el ámbito de la presente invención. Los catalizadores de hidrogenación poseen como componente activo en hidrogenación uno o varios elementos del 6º, 7º u 8º grupo secundario del sistema periódico en forma elemental o enlazada. Como catalizadores de hidroisomerización se emplean típicamente metales nobles del 8º grupo secundario en forma elemental. Éstos pueden estar dopados con diversos aditivos, para influir sobre determinadas propiedades del catalizador, a modo de ejemplo período de aplicación, resistencia contra determinados venenos de catalizador, selectividad o regenerabilidad. Los catalizadores de hidrogenación o hidroisomerización contienen el componente activo frecuentemente sobre soportes, a modo de ejemplo mordenitas, zeolitas, modificaciones de Al2O3, modificaciones de SiO2, y otros.

Para la hidrogenación sensible de olefinas se aplican generalmente temperaturas de reacción de 150 a 250ºC, la hidroisomerización se efectúa a temperaturas claramente más reducidas. El equilibrio termodinámico a estas temperaturas menores se sitúa del lado de las olefinas internas, en este caso 2-buteno.

Las variantes de procedimiento explicadas anteriormente pueden comprender la formación de la corriente de hidrocarburos C4 mencionada, al menos parcialmente, a partir de una corriente de gas de craqueo, que se genera en el craqueo con vapor de la corriente parcial n-C4 según la invención, o de correspondientes fracciones y/o corrientes derivadas de la misma, en caso dado junto con un empleo fresco.

No obstante, la corriente de hidrocarburos C4 se puede formar también, al menos parcialmente, a partir de un gas de craqueo, que se obtiene mediante craqueo con vapor de un empleo fresco, o a partir de un empleo fresco no disociado. Estas variantes posibilitan un ajuste muy flexible de los de los contenidos de la corriente de hidrocarburos C4, deseados en cada caso, respecto a los compuestos C4 aislados.

En el ámbito de la presente invención, el craqueo con vapor se efectúa ventajosamente bajo empleo de una cantidad de vapor de 0,4 kg/kg, en especial de 0,2 a 0,7 kg/kg, a modo de ejemplo de 0,3 a 0,5 kg/kg con valores iguales o diferentes en los hornos de disociación empleados en cada caso. En especial, también se pueden adaptar valores correspondientes a otros empleos disociados.

Si se emplean diferentes severidades de craqueo, éstas se pueden ajustar ventajosamente en al menos un horno de craqueo en cada caso, al que se alimenta al menos otra hornada. A modo de ejemplo, se puede emplear un horno de craqueo diseñado para un rendimiento correspondiente, que se acciona con severidad de craqueo reducida, y en el que se disocia también un empleo fresco “regular“, además de la corriente n-C4. Si se realiza una variante de procedimiento correspondiente, la corriente iso-C4 se puede disociar también por separado en un horno de craqueo accionado con la severidad de craqueo superior. No obstante, en determinados casos, a modo de ejemplo si se emplean tales hornos de craqueo por motivos de costes, puede ser más razonable disociar en condiciones severas la corriente iso-C4 junto con un empleo fresco.

Es evidente que no toda la corriente iso-C4, en caso de formarse, se debe disociar en condiciones severas. También puede estar previsto disociar en condiciones suaves una parte de la corriente iso-C4. No obstante, al menos una parte se craquea en condiciones severas, con lo cual se obtiene una reducción cuantitativa correspondiente, como se explica anteriormente.

Como se ha mencionado, la presente invención tiene especialmente el fin de mejorar un procedimiento en el que se separa 1,3-butadieno de la corriente de hidrocarburos. En este caso son apropiados todos los procedimientos conocidos para la extracción de 1,3-butadieno. Se pueden dar otras ventajas si el isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos, tras la separación de 1,3-butadieno, se transforma al menos parcialmente en un terc-butiléter, y éste se extrae igualmente, a modo de ejemplo antes de una hidroisomerización. La producción de metil-terc-butiléter (2-metoxi-2-metilpropano, MTBE) es conocido en principio. MTBE se produce a escala industrial mediante catálisis ácida a partir de isobuteno y metanol, que se añade a la corriente de hidrocarburos. MTBE se emplea principalmente como agente antidetonante, pero también se emplea en medida creciente como disolvente, así como agente de extracción, en química orgánica. El etanol proporciona etil-terc-butiléter. También se pueden emplear otros alcoholes.

La instalación de separación, al menos una, comprende ventajosamente al menos una columna separadora, y la instalación de craqueo con vapor comprende ventajosamente al menos dos hornos de craqueo, que están configurados para un funcionamiento con diferentes severidades de craqueo.

La invención se explica a continuación con referencia a las figuras adjuntas frente al estado de la técnica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1A ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según el estado de la técnica.

La figura 1B ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según el estado de la técnica.

La figura 2 ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según una forma de realización de la invención.

La figura 3 ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según una forma de realización de la invención.

La figura 4 ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según una forma de realización de la invención.

La figura 5 ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según una forma de realización de la invención.

La figura 6 ilustra esquemáticamente el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según una forma de realización de la invención.

En las figuras, elementos correspondientes están provistos de signos de referencia idénticos, y no se explican reiteradamente por motivos de claridad.

Descripción detallada de los dibujos

En la figura 1A se representa el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos según el estado de la técnica en forma de un organigrama esquemático. El núcleo del procedimiento en este caso es un proceso de craqueo de vapor 10, que se puede llevar a cabo bajo empleo de uno o varios hornos de craqueo 11 a 13. A continuación se explica el funcionamiento del horno de craqueo 11, los hornos de craqueo adicionales 12 y 13 pueden trabajar de modo correspondiente.

El horno de craqueo 11 se alimenta con una corriente A como hornada, en cuyo caso se puede tratar al menos parcialmente de un denominado empleo fesco, que se dispone desde fuentes externas a la instalación, y en parte de una denominada corriente de reciclaje, que se obtiene en el propio procedimiento, como se explica más adelante. También los otros hornos de craqueo 12 y 13 se pueden alimentar con corrientes correspondientes. También se pueden alimentar distintas corrientes a diferentes hornos de craqueo 11 a 13, y una corriente se puede dividir entre varios hornos de craqueo, o varias corrientes parciales se pueden reunir en una corriente conjunta, que se alimenta, a modo de ejemplo, como corriente A a uno de los hornos de craqueo 11 a 13.

Mediante craqueo con vapor, en el proceso de craqueo con vapor 10 se obtiene una corriente de gas de craqueo B, que, ya en este punto, se denomina ocasionalmente corriente de gas de craqueo. La corriente de gas de craqueo B se elabora en una serie de etapas de elaboración, no representadas, de un proceso de elaboración 20, a modo de ejemplo se somete a una denominada extinción de petróleo, se fracciona previamente, se compacta, se enfría de modo ulterior y se seca.

La correspondiente corriente tratada B, el verdadero gas de craqueo C, se somete a continuación a un proceso de separación 30. En éste se obtiene un número de fracciones que en este caso, como se explica inicialmente, se caracterizan correspondientemente al número de carbonos de los hidrocarburos contenidos de modo predominante. El proceso de separación 30 representado en la figura 1A funciona según el principio “desmetanizador primero“, en la figura 1B se representa un proceso de separación según el principio “desetanizador primero“.

En el proceso de separación 30, a partir del gas de craqueo C se separa en primer lugar, en una primera unidad separadora 31 (el denominado desmetanizador), una fracción C1, o bien C1 menos (caracterizada con el signo de referencia C1) en forma gaseosa, que puede contener también hidrógeno, si éste no se ha eliminado previamente. Ésta se emplea típicamente como gas de combustión. Queda una fraccion C2más líquida (signo de referencia C2+), que se traslada a una segunda unidad separadora 32 (el denominado desetanizador).

En la segunda etapa de separación 32, a partir de la fracción C2más se separa una fracción C2 (signo de referencia C2) en forma gaseosa, y ésta se somete, a modo de ejemplo, a un proceso de hidrotratamiento 41, para transaformar acetileno contenido en etileno. A continuación, la fracción C2 se separa en una unidad separadora C2 35 en etileno (signo de referencia C2H4) y etano (signo de referencia C2H6). Este último se puede someter de nuevo al proceso de craqueo con vapor 10 en uno o varios hornos de craqueo 11 a 13. En el ejemplo representado, las corrientes de reciclaje D y E se añaden a la corriente A. Las corrientes de reciclaje D y E y la corriente A se pueden conducir también a diferentes hornos de craqueo 11 a 13.

En la segunda unidad separadora 32 permanece una fracción C3más líquida (signo de referencia C3+), que se traslada a una tercera unidad separadora 33 (el denominado despropanizador). En la tercera unidad separadora 33, a partir de la fracción C3más se separa una fracción C3 (signo de referencia C3), y se somete a otro proceso de hidrotratamiento 42, para transformar en propeno el etileno contenido en la fracción C3. A continuación, la fracción

C3 se separa en propeno (signo de referencia C3H6) y propano (signo de referencia C3H8) en una unidad separadora C36. Este último se puede someter de nuevo al proceso de craqueo con vapor 10 como corriente de reciclaje E en uno o varios hornos de craqueo 11 a 13, por separado o con otras corrientes.

En la tercera unidad separadora 33 permanece una fracción C4más líquida (signo de refencia C4+), que se traslada a una cuarta unidad separadora 34 (el denominado desbutanizador). En la cuarta unidad de separación 34, a partir de la fracción C4más se separa una fracción C4 (signo de referencia C4, en este caso denominada corriente de hidrocarburos C4). Queda una fracción C5más líquida (signo de referencia C5+).

Es evidente que todas las fracciones representadas se pueden someter también a pasos de tratamiento subsiguiente apropiados. A modo de ejemplo, a partir de la corriente de hidrocarburos C4, como se representa también más adelante, se puede separar 1,3-butadieno. Además se pueden emplear corrientes de reciclaje adicionales, que se pueden someter al proceso de craqueo con vapor 10 análogamente a las corrientes de reciclaje D y E.

En la figura 1B se representa el desarrollo de un procedimiento alternativo para la generación de hidrocarburos mediante craqueo con vapor según el estado de la técnica en forma de un organigrama esquemático. También en este caso el núcleo del procedimiento es un proceso de craqueo con vapor 10, que se puede desarrollar bajo empleo de uno o varios hornos de craqueo 11 a 13. En contrapartida al procedimiento ilustrado en la figura 1A, en este caso, el gas de craqueo C se somete a un proceso de separación alternativo 30 según el principio “desetanizador primero“.

En este caso, en el proceso de separación 30, a partir del gas de craqueo C, en una primera unidad separadora 37 se separa una fracción C2menos (signo de referencia C2-) en forma gaseosa, que puede contener predominantemente metano, etano, etileno y acetileno, y también hidrógeno, si no se ha eliminado ya previamente. La fracción C2menos se somete en total a un proceso de hidrotratamiento 43 para transformar el acetileno contenido en etileno. A continuación, a partir de la fracción C2 menos se separa una fracción C1 en una unidad separadora C2menos 38, y se continúa empleando como anteriormente. Queda una fracción C2, que se separa en etileno y etano en una unidad separadora C2 35, como anteriormente. El último se puede someter también nuevamente al proceso de craqueo con vapor 10 como corriente de reciclaje D en uno o varios hornos de craqueo 11 a 13. En la primera unidad separadora 37 permanece una fracción C3más líquida, que se trata en las unidades separadoras 33 a 36 y en la unidad de hidrotratamiento 42, como se explica en la figura 1.

El especialista conoce varias alternativas de procedimiento ulteriores, que se diferencian en especial en la elaboración del gas de craqueo C y/o en el proceso de separación empleado, a modo de ejemplo por el artículo mencionado inicialmente "Ethylene" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

También la corriente de hidrocarburos C4 se puede someter en partes, como corriente de reciclaje correspondiente, en uno o varios de los hornos de craqueo 11 a 13, nuevamente al proceso de craqueo con vapor 10. No obstante, en especial si en este caso se emplean condiciones de craqueo suaves, los compuestos C4 ramificados contenidos en la corriente de hidrocarburos C4 (compuestos iso-C4) se pueden transformar, pero en menor alcance que los compuestos n-C4, y, por lo tanto, éstos se recuperan en una gran parte en la corriente de gas de craqueo C. Por lo tanto, los compuestos iso-C4 se hacen circular varias veces a través de una instalación correspondiente. La consecuencia de tal craqueo con vapor suave es un claro aumento cuantitativo de algunas fracciones de producto, en este caso los compuestos iso-C4, y una reducción de la concentración de productos de valor contenidos vinculada al mismo, en este caso, por ejemplo, de 1,3-butadieno, mediante efectos de dilución correspondientes. La obtención de productos de valor se dificulta, o bien se complica de este modo. En otras palabras, por causas estructurales, los compuestos iso-C4 no contribuyen prácticamente a la formación de 1,3-butadieno. La formación de una cantidad relativamente elevada de metano, considerablemente inútil, es inevitable, en especial si los compuestos iso-C4 se reciclan hasta la conversión completa.

Por lo tanto, si se emplean corrientes de hidrocarburos C4 con compuestos iso-C4, independientemente de su procedencia, bajo condiciones suaves o muy suaves, resultan de nuevo fracciones de productos C4 de corrientes cuantitativas relativamente elevadas, con concentración de 1,3-butadieno simultáneamente reducida.

En la figura 2 se representa el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos mediante craqueo con vapor según una forma de realización de la invención en forma de un organigrama esquemático. También en este caso, el núcleo del procedimiento es un proceso de craqueo con vapor 10, que se puede desarrollar bajo empleo de hornos de craqueo 11 a 13. Para la visualización de la aptitud para empleo universal del procedimiento aquí representado no se representa la obtención de una fracción C4más a partir del gas de craqueo C, pero ésta se puede desarrollar como en las figuras 1A y 1B, o de cualquier otro modo conocido en el mundo técnico. En el ejemplo aquí representado, la fracción C4más se alimenta a una unidad separadora 34, que funciona como se describe anteriormente. No obstante, si en un procedimiento de craqueo con vapor no se forman, o se

forman pocos hidrocarburos C5plus, también se podría prescindir del empleo de esta unidad separadora 34. No obstante, también se puede poner a disposición una corriente de hidrocarburos C4 desde fuera de la instalación, por ejemplo a partir de una refinería.

Una corriente de hidrocarburos C4 obtenida, a modo de ejemplo, a partir de la unidad separadora 34, se puede alimentar a una unidad de obtención de 1,3butadieno 50, en la que se extrae 1,3-butadieno, en este caso denominado BD. En este caso, el 1,3-butadieno representa uno de los productos de valor deseados, las fracciones remanentes de corriente de hidrocarburos C4 son de menor valor económico en una proporción predominante, y "diluyen" el 1,3-butadieno desado, lo que dificulta su extracción.

Según la forma de realización representada, la invención prevé separar en una unidad separadora 39 compuestos iso-C4 y n-C4 (signos de referencia i-C4 y n-C4), es decir, compuestos C4 ramificados y no ramificados, y obtener corrientes parciales correspondientes. La corriente parcial, que contiene predominantemente los compuestos iso-C4, se denomina corriente parcial iso-C4 en este caso. Esta se puede recircular como corriente de reciclaje H y someter de nuevo al proceso de craqueo con vapor 10, o a un proceso de craqueo con vapor ulterior implementado, separado del proceso de craqueo con vapor 10. En este caso, la corriente parcial iso-C4 se somete preferentemente a condiciones de craqueo severas, instalándose en este caso el horno de craqueo 12 a tal efecto. Previamente se puede efectuar una hidrogenación de iso-buteno, como se ejemplifica con el bloque 44. Una corriente G extraída del horno de craqueo 12 se puede añadir, a modo de ejemplo, al gas de craqueo C, en caso dado después de someter el mismo previamente, del mismo modo, al proceso de elaboración 20.

La corriente parcial, que contiene predominantemente los compuestos n-C4 y se denomina en este caso corriente parcial n-C4, se puede recircular como corriente de reciclado F, y someter también en este caso de nuevo al proceso de craqueo con vapor 10, o también aquí a un proceso de craqueo con vapor ulterior implementado, separado del proceso de craqueo 10. En este caso, los compuestos n-C4 se someten preferentemente a condiciones de craqueo suaves a muy suaves, instalándose en este caso el horno de craqueo 13 a tal efecto. Se puede añadir una corriente I extraída del horno de craqueo 13, a modo de ejemplo, al gas de craqueo C, en caso dado después de someterlo previamente al proceso de elaboración 20.

En la figura 3 se representa el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos mediante craqueo con vapor según otra forma de realización de la invención en forma de un organigrama esquemático. El núcleo del procedimiento es nuevamente un proceso de craqueo con vapor 10, que se puede desarrollar bajo empleo de hornos de craqueo 11 a 13. También en este caso, para la visualización de la aptitud para empleo universal del procedimiento representado no se representa la obtención de una fracción C4más a partir del gas de craqueo C, pero ésta se puede desarrollar como en las figuras 1A y 1B, o de cualquier otro modo conocido en el mundo técnico. En el ejemplo aquí representado, la fracción C4más se alimenta a una unidad separadora 34, que funciona como se describe anteriormente. Nuevamente, si en un procedimiento de craqueo con vapor no se forman, o se forman pocos hidrocarburos C5plus, también se podría prescindir del empleo de esta unidad separadora 34. No obstante, también en este caso se puede poner a disposición una corriente de hidrocarburos C4, a su vez desde fuera de la instalación, por ejemplo a partir de una refinería.

Una corriente de hidrocarburos C4 obtenida a partir de la unidad separadora 34 se puede alimentar a una unidad de obtención de 1,3-butadieno 50, en la que se extrae 1,3-butadieno, en este caso denominado BD. En este caso, el 1,3-butadieno representa uno de los productos de valor deseados, las fracciones remanentes de corriente de hidrocarburos C4 son de menor valor económico en una proporción predominante, y "diluyen" el 1,3-butadieno desado, lo que dificulta su extracción.

Según la forma de realización presentada, la invención prevé alimentar la corriente de hidrocarburos C4 con la corriente de la unidad de obtención de butadieno 50, en este caso caracterizada además con el signo de referencia C4, a un reactor de hidroisomerización 60, y transformar el 1-buteno al menos parcialmente en 2-buteno en el mismo.

A continuación, también en este caso está previsto separar en una unidad separadora 39 los compuestos iso-C4 y n-C4, y obtener las correpondientes corrientes parciales (corriente parcial n-C4 y corriente parcial iso-C4). La invención puede comprender también únicamente la obtención de la corriente parcial n-C4, pudiéndose descargar de la instalación la corriente parcial iso-C4 o los compuestos contenidos en ésta.

La corriente parcial iso-C4 se puede recircular como corriente de reciclaje H y someter de nuevo al proceso de craqueo con vapor 10, o a un proceso de craqueo con vapor ulterior implementado, separado del anterior, como se explica anteriormente. También se puede efectuar una hidrogenación de iso-buteno, como se ejemplifica con el bloque 44. También en este caso, la corriente parcial n-C4 se puede recircular como corriente de reciclaje F, y someter de nuevo al proceso de craqueo con vapor 10, o también en este caso a un proceso de craqueo con vapor ulterior implementado, separado del proceso de craqueo con vapor 10, como se explica.

En la figura 4 se representa el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos mediante craqueo con vapor según otra forma de realización de la invención en forma de un organigrama esquemático.

Frente a la figura 3, en este caso se representa explícitamente una unidad adicional 70, que está configurada para separar y alimentar igualmente al reactor de hidroisomerización 60 los componentes coextraídos involuntariamente en la extracción de butadieno en la unidad de obtención de butadieno 50, a modo de ejemplo C4-acetilenos (signo de referencia C4H6). Esta unidad 70 está integrada especialmente en la unidad de obtención de butadieno 50 en la realización práctica, y puede estar prevista también como parte de la unidad de obtención de butadieno 50 representada en la figura 3. De modo alternativo o adicional, puede estar prevista una instalación 80, que transforma iso-buteno al menos parcialmente en metil-terc-butiléter en la corriente de hidrocarburos C4 tras la separación de 1,3-butadieno, y separa el metil-terc-butiléter igualmente de la corriente de hidrocarburos (no representada). Alternativamente, también es posible, a modo de ejemplo, la formación de etil-terc-butiléter.

En la figura 5 se representa el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos mediante craqueo con vapor según otra forma de realización de la invención en forma de un organigrama esquemático. El núcleo del procedimiento es nuevamente un proceso de craqueo con vapor 10, que se puede desarrollar bajo empleo de hornos de craqueo 11 a 13. Para el control de procedimiento ulterior y las instalaciones empleadas en este caso remítase a las explicaciones de las figuras 2 a 4.

La corriente parcial iso-C4 de la unidad separadora 39 se alimenta en este caso a un reactor de isomerización de esqueleto 90, que está configurado para transformar al menos una parte de compuestos iso-C4 contenidos en la corriente parcial iso-C4 en los correspondientes compuestos n-C4. En este caso, o en un paso de separación posterior, se obtienen nuevamente una corriente parcial predominantemente con compuestos iso-C4 (no transformados) (signo de referencia i-C4), y una corriente parcial predominantemente con compuestos n-C4. Esta última se puede reunir, a modo de ejemplo como corriente K, con la corriente F, que contiene los compuestos n-C4 obtenidos en la unidad separadora 39, y someter al proceso de craqueo con vapor 10, empleándose condiciones de craqueo suaves, a modo de ejemplo en el horno de craqueo 13. Los compuestos iso-C4 no transformados en la isomerización de esqueleto, como se ejemplifica con la corriente L, se pueden devolver también parcial o completamente al reactor de isomerización de esqueleto 90, para obtener sucesivamente una conversión sensible o completa. No obstante, también puede estar previsto disociar una corriente H formada de este modo, en caso dado tras hidrogenación según el bloque 44 (a modo de ejemplo en condiciones de craqueo severas en el horno de disociación 12).

En la figura 6 se representa en forma de un organigrama esquemático el desarrollo de un procedimiento para la generación de hidrocarburos mediante craqueo con vapor según otra forma de realización de la invención.

Frente a la figura 5, en este caso se extrae del reactor de isomerización de esqueleto 90 una corriente aún no separada de compuestos n- e iso-C4. Al menos una parte de la misma se puede devolver a la unidad separadora 39 como corriente M a través del reactor de hidroisomerización 60, con lo cual se consigue en último término conducir en circuito los compuestos iso-C4 no transformados en el reactor de isomerización de esqueleto 90, para obtener sucesivamente una conversión sensible o completa. No obstante, en caso necesario también se puede craquear una corriente N, representada aquí con línea de trazos, tras hidrogenación según el bloque 44 (a modo de ejemplo en condiciones de craqueo severas en el horno de craqueo 12).

Aunque no se representa, es evidente que a los hornos de craqueo 11 a 13 se pueden alimentar otras corrientes de reciclaje o empleos frescos.

En las figuras explicadas anteriormente se representan aspectos parciales en cada caso, que se pueden emplear en otra combinación entre sí.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados, que comprende:

a) puesta a disposición de una corriente de hidrocarburos C4 (C4), que presenta al menos un 80 % sobre base ponderal de hidrocarburos ramificados y no ramificados, respectivamente con cuatro átomos de carbono, y

b) obtención de una corriente parcial n-C4 (n-C4), que presenta al menos un 80 % sobre base ponderal de hidrocarburos no ramificados con cuatro átomos de carbono, y una corriente parcial iso-C4 (i-C4), que presenta predominantemente hidrocarburos ramificados con cuatro átomos de carbono, a partir de la corriente de hidrocarburos C4 (C4) o una corriente derivada de la misma,

caracterizado por

c) craqueo con vapor de al menos una parte de la corriente parcial n-C4 (n-C4) o de una corriente derivada de la misma con una severidad de craqueo en la que se transforma al menos un 50 %, y como máximo un 92 % del n-butano contenido en la misma.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por:

- transformación de al menos una parte de hidrocarburos ramificados contenidos en la corriente parcial iso-C4 (i-C4) en hidrocarburos no ramificados mediante isomerización de esqueleto.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por

- transformación de al menos una parte del 1-buteno contenido en la corriente de hidrocarburos C4 (C4) en 2-buteno mediante hidroisomerización antes de la obtención de la corriente parcial n-C4 e iso-C4 (n-C4, i-C4) según b).

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por

- craqueo con vapor de al menos una parte de la corriente parcial iso-C4 (iso-C4) o de una corriente derivada de la misma con una severidad de craqueo en la que se transforma más de un 91 % del iso-butano contenido en la misma.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplea en el craqueo con vapor según c) una severidad de craqueo en la que se transforma menos de un 90%, 88%, 86%, 84%, 82%, 80%, 78%, 76%, 74%, 72%, 70% o un 65%, y más de un 50% o un 60% de n-butano.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente parcial iso-C4 o una corriente derivada de la misma (i-C4) se somete al menos parcialmente a un procedimiento de hidrogenación.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de hidrocarburos C4 dispuesta (C4) se genera al menos parcialmente a partir de un gas de craqueo (C) obtenido mediante craqueo con vapor según c).

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de hidrocarburos C4 dispuesta según a) (C4) se genera al menos parcialmente a partir de una corriente de craqueo (C), que se forma mediante craqueo con vapor de un empleo fresco (A), en especial de una o varias fracciones de petróleo, componentes de gas natural con dos a cuatro átomos de carbono y/o condensados de gas natural.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de hidrocarburos (C4) dispuesta según a) se forma al menos parcialmente a partir de un empleo fresco no sometido previamente a un procedimiento de craqueo con vapor (A), en especial a partir de una o varias fracciones de petróleo, componentes de gas natural con dos a cuatro átomos de carbono y/o condensados de gas natural y/o al menos un producto de un proceso de refinería.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el craqueo con vapor se lleva a cabo bajo empleo de una cantidad de vapor de 0,4 kg/kg, en especial de 0,2 a 0,7 kg/kg.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el craqueo con vapor se lleva a cabo en al menos un horno de craqueo (11, 12, 13), al que se alimenta una hornada ulterior (A) en forma de al menos una corriente de reciclaje y/o al menos un empleo fresco.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se separa 1,3-butadieno (BD) antes de la obtención de la corriente parcial n-C4 e iso-C4 (i-C4, n-C4) según b) a partir de la corriente de hidrocarburos C4 (C4).

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos (C4), tras la separación de 1,3-butadieno (BD), se transforma al menos parcialmente en un terc-butiléter, y el terc-butiléter se separa igualmente de la corriente de hidrocarburos (C4).

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se alimenta a la corriente de hidrocarburos C4 (C4) al menos otra corriente, en especial una corriente que contiene butino y/o hidrocarburos con cinco átomos de carbono.

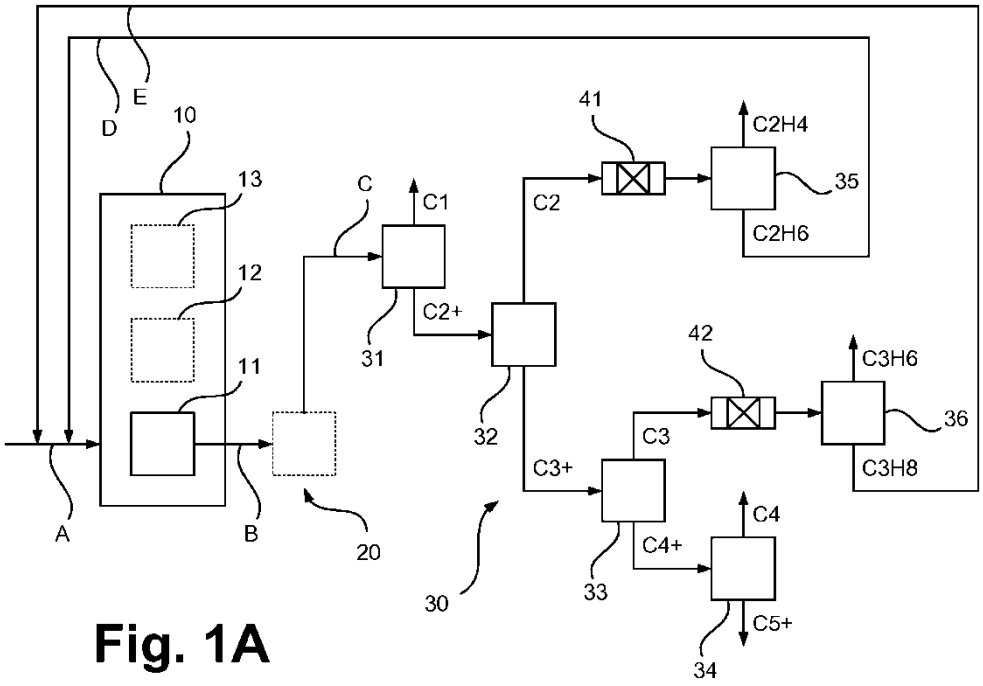
E
D
10
13
12
11
A
B
C
C1
C2+
31
32
20
30
C2
41
C2H4
35
C2H6
42
C3H6
36
C3H8
C3
C3+
33
C4+
C4
C5+
34

Fig. 1A

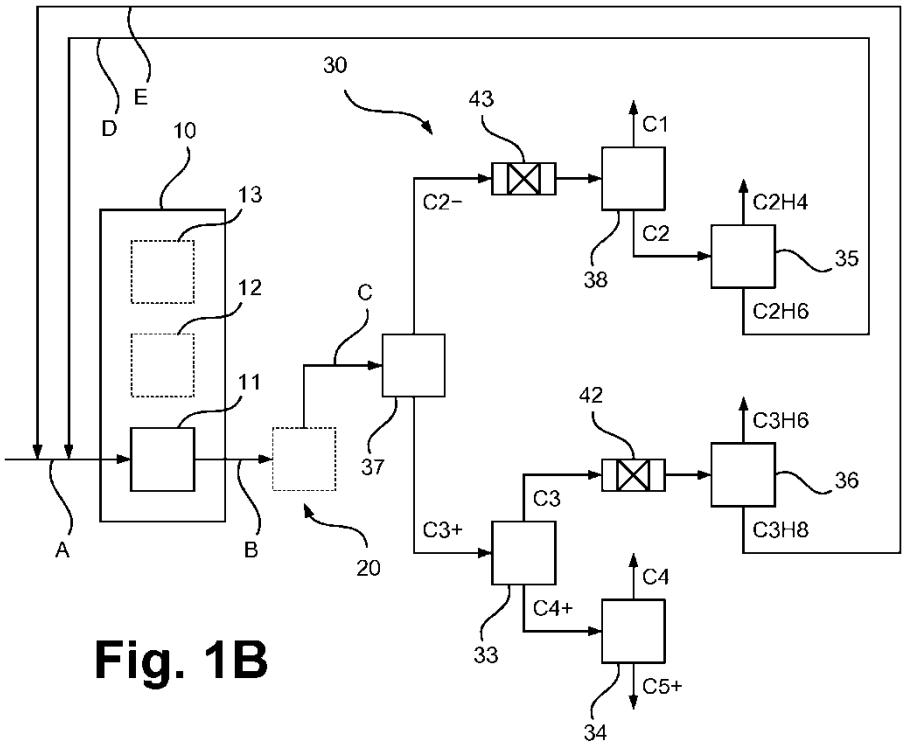
E
D
10
13
12
11
A
B
30
43
C1
C2−
C2
38
C2H4
35
C2H6
C
37
20
42
C3H6
36
C3H8
C3
C3+
33
C4+
C4
C5+
34

Fig. 1B

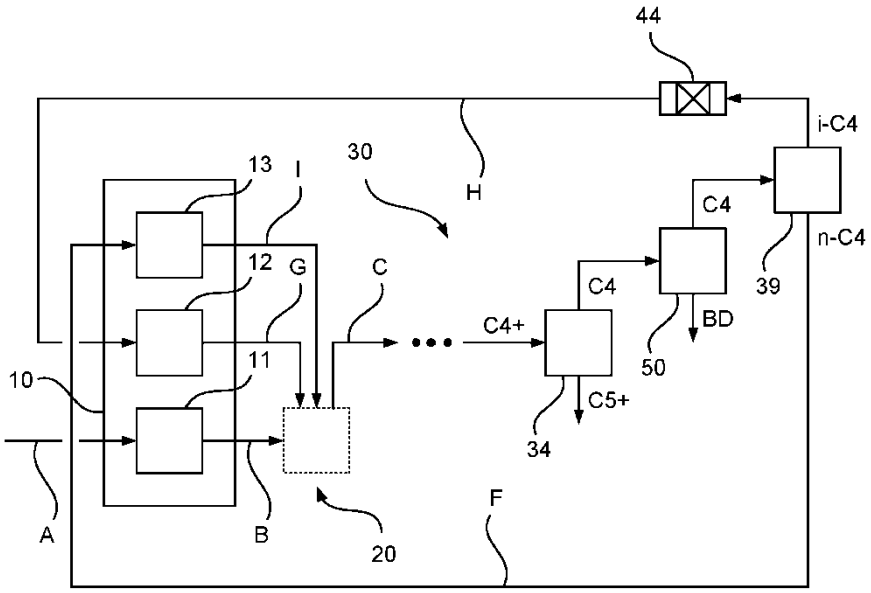
44
i-C4
30
H
13
I
C4
n-C4
12
G
C
C4
39
BD
C4+
50
10
11
C5+
34
A
B
20
F

Fig. 2

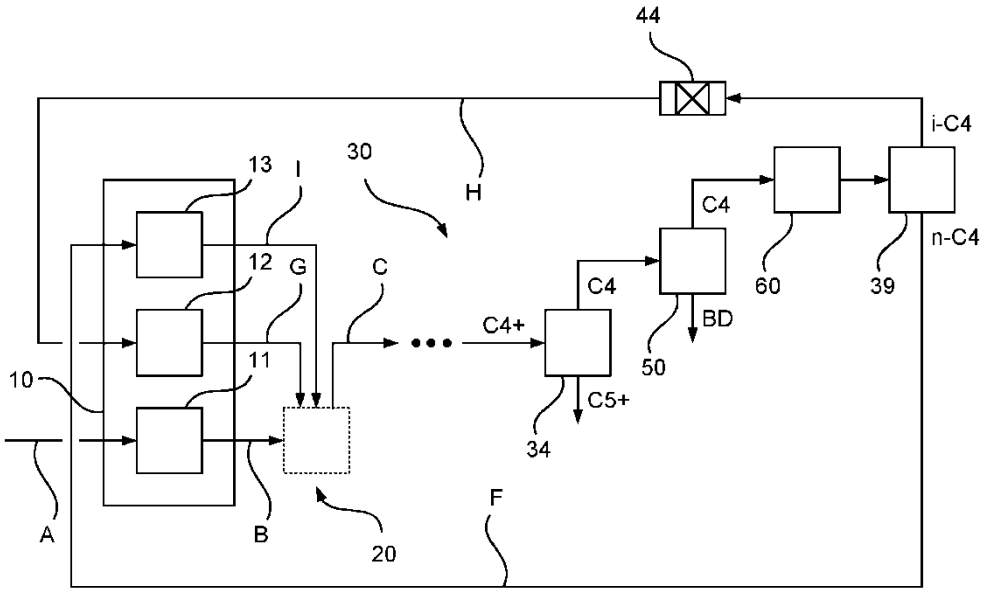
44
i-C4
30
H
13
I
C4
n-C4
12
G
C
C4
60
39
BD
C4+
50
10
11
C5+
34
A
B
20
F

Fig. 3

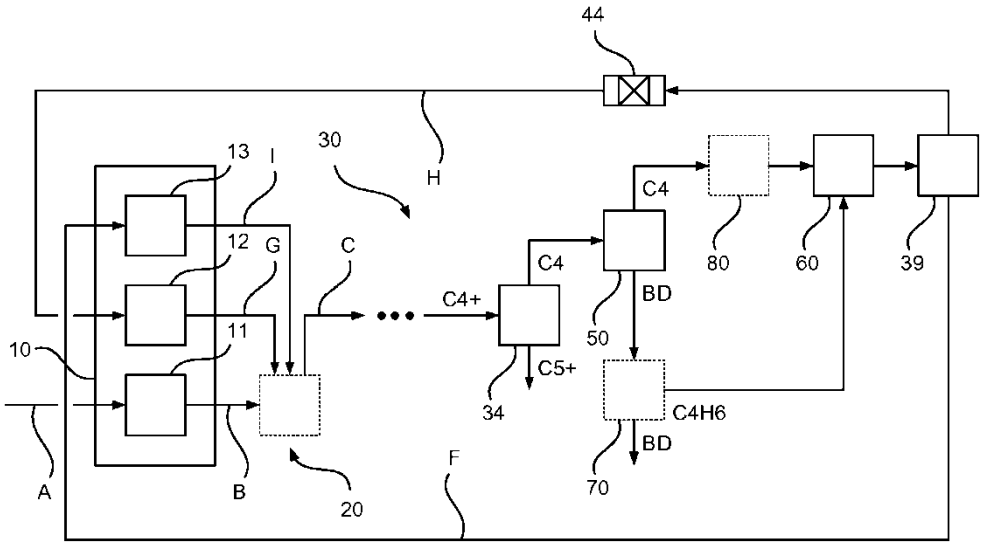
44
H
30
13
I
12
G
C
11
10
A
B
20
F
C4+
C4
C5+
34
50
BD
C4H6
BD
70
C4
80
60
39

Fig. 4

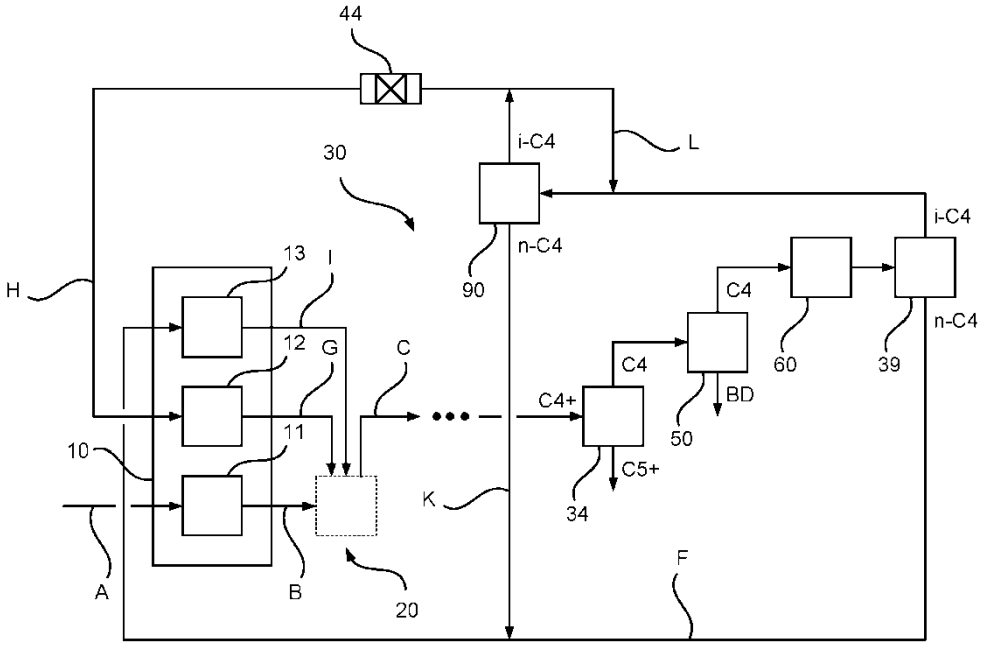
44
30
i-C4
L
n-C4
90
i-C4
n-C4
H
13
I
12
G
C
11
10
A
B
20
K
F
C4
C4+
C5+
34
50
BD
C4
60
39

Fig. 5

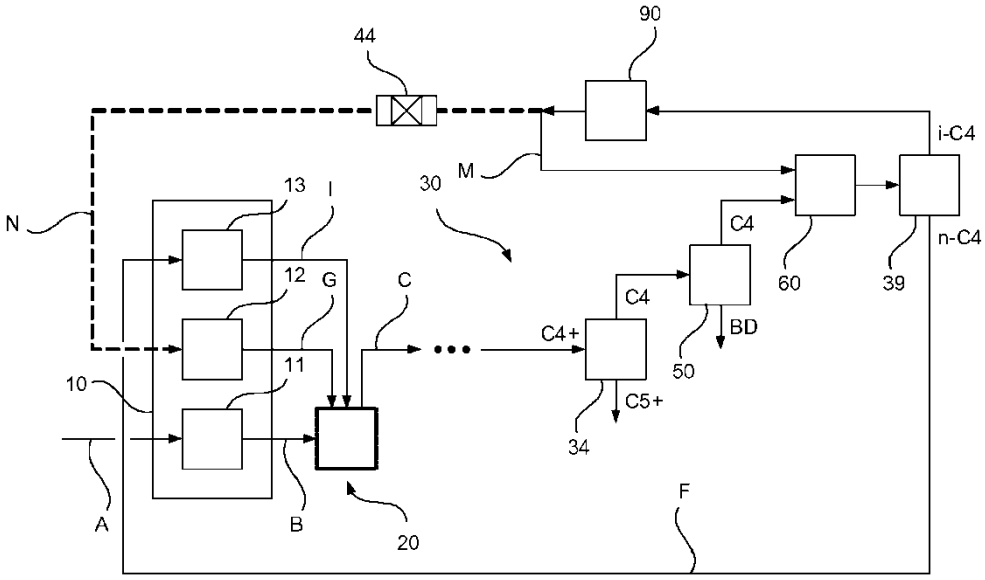

Fig. 6