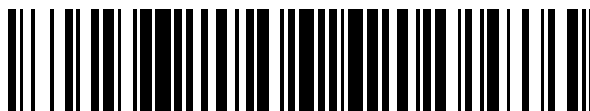


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 912**

51 Int. Cl.:

C10G 45/58	(2006.01)	C07C 7/148	(2006.01)
C10G 65/04	(2006.01)		
C10G 69/06	(2006.01)		
C10G 9/06	(2006.01)		
C10G 9/36	(2006.01)		
C10G 70/04	(2006.01)		
C07C 5/333	(2006.01)		
C07C 11/167	(2006.01)		
C07C 5/13	(2006.01)		
C07C 11/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2014 PCT/EP2014/068708**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15032804**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2014 E 14758568 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 3041916**

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

30 Prioridad:

05.09.2013 DE 102013014866
25.09.2013 EP 13004662

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

28.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WALTER, STEFANIE;
FRITZ, HELMUT y
SCHMIDT, GUNTHER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 656 912 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

Procedimiento para la generación de productos hidrocarbonados

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

Estado de la técnica

5 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.

10 El documento EP 2 062 865 A1 da a conocer un procedimiento para la producción selectiva de etileno, propileno e isopreno a partir de hidrocarburos ligeros, que comprende separar una fracción de butano en una fracción enriquecida en iso-butano y una fracción enriquecida en n-butano, y elaborar a continuación la fracción enriquecida en n-butano, en caso dado junto con otras fracciones, mediante craqueo por vapor.

15 Por el documento US 4 091 046 A es conocido un procedimiento para la producción de iso-amileno a partir de iso-butano. El documento US 2011/0112345 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de un producto olefínico, que comprende etileno y/u propileno, en el que se elabora un empleo parafínico mediante craqueo por vapor. Los procedimientos para el tratamiento de corrientes de hidrocarburo son conocidos por el documento US 5 523 502 A, el documento US 4 234 938 A y el documento FR 2 436 176 A1.

20 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 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.

25 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 reivindicaciones dependientes, así como de la siguiente descripción, acondicionamientos preferentes.

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

35 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.

40 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 600°C.

45 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.

5 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.

10 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.

25 En el lenguaje aquí empleado, las corrientes líquidas y gaseosas pueden ser ricas o pobres en uno o varios componentes, pudiendo 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 o 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 "derivada" de la correspondiente corriente de partida se puede formar, a modo de ejemplo, mediante ramificación o separación de la corriente de partida, o mediante reunión con al menos una corriente ulterior.

35 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 680°C, y a una temperatura de salida del horno de 775 a 875°C. 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.

50 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 exactamente, 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.

55 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 habitual 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.

5 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
10 %, 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
15 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
20 "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
25 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
30 "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,
35 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.

40 Ventajas de la invención

La presente invención parte de un procedimiento para la producción de productos hidrocarbonados, en el que se pone a disposición una corriente de hidrocarburos que presenta predominantemente hidrocarburos ramificados y no ramificados con cuatro átomos de carbono (a continuación denominados también fracción C4 o corriente C4, nombre
45 abreviado C4). En este sentido, el procedimiento según la invención corresponde, a modo de ejemplo, a procedimientos conocidos para la generación de productos hidrocarbonados mediante craqueo por vapor, en los que se separa tal fracción C4 a partir de un gas de craqueo, que se elaboró correspondientemente 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
50 Industrial Chemistry, y se ejemplifica bajo referencia a las figuras 1A y 1B.

No obstante, la invención no está limitada al empleo de corrientes C4, que se ponen a disposición mediante craqueo con vapor y pasos de procedimiento subordinados, sino que es igualmente apropiada también para corrientes 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
55 cuatro átomos de carbono, condensados de gas natural, y similares.

La invención prevé ahora obtener una primera y una segunda corriente parcial a partir de la corriente de hidrocarburos mencionada, que presenta predominantemente hidrocarburos ramificados y no ramificados con cuatro átomos de carbono, presentando la primera corriente parcial predominantemente hidrocarburos ramificados con cuatro átomos de carbono y la segunda corriente parcial predominantemente hidrocarburos no ramificados con cuatro átomos de carbono. En lo sucesivo, la primera corriente parcial se denomina también fracción iso-C4 o corriente iso-C4 (nombre abreviado iso-C4), la segunda corriente parcial se denomina también fracción n-C4 o corriente n-C4 (n-C4).

La invención prevé además craquear al menos una parte de la primera corriente parcial o una corriente derivada de la misma con una primera severidad de craqueo, más elevada, y al menos una parte de la segunda corriente parcial o de una corriente derivada de la misma a una segunda severidad de craqueo, más reducida, resultando la primera severidad de craqueo, más elevada, en una conversión de iso-butano en la primera corriente parcial de más de un 91 % y hasta un 99 %, y la segunda severidad de craqueo, más reducida, en una conversión de n-butano en la segunda corriente parcial de menos de un 92 % y más de un 50 %. En este caso, el "craqueo" comprende la alimentación a un horno de craqueo según la definición dada al inicio de la corriente parcial correspondiente (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 conceptos "más elevado" y "más reducido" empleados para la caracterización de las severidades de craqueo están relacionados entre sí. Con otras palabras, al menos una parte de la primera corriente parcial se craquea con una primera severidad de craqueo, y al menos una parte de la segunda corriente parcial se craquea con una segunda severidad de craqueo, siendo la primera severidad de craqueo más elevada que la segunda, y siendo la segunda severidad de craqueo menor que la primera.

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 de craqueo 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 mezclas C4 ramificados y no 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 separándose la fracción C4 antes del craqueo por vapor, a modo de ejemplo mediante destilación, en corrientes parciales iso- y n-C4 (las mencionadas primera y segunda corriente parcial), y craqueándose bajo diferentes condiciones. La (primera) corriente parcial iso-C4 se craquea en este caso en condiciones más severas que la (segunda) corriente parcial n-C4, craqueándose la (primera) corriente parcial iso-C4 en especial en condiciones muy severas, y la (segunda) corriente parcial n-C4 en especial en condiciones especialmente suaves.

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 aumento selectivo de la reacción estructural de compuestos iso-C4 mediante condiciones de craqueo severas tras una

separación previa de compuestos n-C4. De este modo se posibilita la aplicación selectiva de condiciones de craqueo suaves, en especial muy suaves, sobre los compuestos n-C4, de modo que se obtienen las selectividades elevadas alcanzables de este modo, por ejemplo en el sentido de 1,3-butadieno.

5 Se producen ventajas especiales si la primera corriente parcial, es decir, aquella que presenta presuminantemente hidrocarburos ramificados con cuatro átomos de carbono, se somete al menos parcialmente a un procedimiento de hidrogenación antes del craqueo por vapor, con la primera severidad de craqueo, más elevada. En este caso, el iso-buteno (olefínico) contenido se transforma al menos parcialmente en iso-butano (parafínico). En el ámbito de la presente invención se ha mostrado que el iso-butano se puede transformar más fácilmente, o bien más convenientemente, en productos utilizables en el procedimiento de craqueo subsiguiente, es decir, con la primera
10 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.

15 Para la hidrogenación 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. 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 contienen el componente activo en hidrogenación frecuentemente sobre soportes, a modo de ejemplo mordenitas, zeolitas, modificaciones de Al₂O₃, modificaciones de SiO₂, y otros. Para la
20 hidrogenación sensible de olefinas, en general se aplican temperaturas de reacción de 150 a 250°C.

Las variantes de procedimiento explicadas anteriormente pueden comprender la corriente de hidrocarburos mencionada, a partir de la cual se obtiene la primera y la segunda corriente parcial, al menos parcialmente a partir de al menos una corriente de gas de craqueo, que se genera en el craqueo por vapor de la primera y la segunda corriente parcial, o de fracciones correspondientes de las mismas, junto con un empleo fresco.

25 No obstante, la corriente de hidrocarburos 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, deseados en cada caso, respecto a los compuestos C4 aislados.

30 Según la invención, la primera severidad de craqueo, más elevada, que se emplea para los compuestos iso-C4, resulta en una conversión de iso-butano contenido en al menos un 91 % o más, como se explica anteriormente respecto al concepto de severidad de craqueo. Por lo tanto, para los compuestos iso-C4 se emplean severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo agudas o muy agudas. Estas pueden corresponder también, a modo de ejemplo, a más de un 92 %, 93 % o 94 %, y hasta un 99 % de conversión de iso-butano. Por el contrario, la segunda severidad de disociación, más reducida, que se emplea para los compuestos n-C4, resulta ventajosamente en una
35 conversión de n-butano contenido de un máximo de un 92 % o menor, como se explica asimismo anteriormente. para los compuestos n-C4-se emplean, por lo tanto, severidades de craqueo, o bien condiciones de craqueo, suaves o 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 craqueo suaves, en relación con el empleo fresco se forman más productos
40 deseados, como butadieno y propileno, de modo que el rendimiento aumenta y se mejora el producto.

En este caso, las severidades de craqueo, normalizadas a un valor establecido común, por ejemplo una reacción de n-butano o iso-butano, o ambos, en un 1 a un 20 %, en especial en un 2 a un 20 %.

45 Procedimientos correspondientes comprenden ventajosamente el 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 la primera severidad de craqueo, más elevada, y el 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 la segunda severidad de craqueo, más reducida. Los valores empleados en cada caso pueden ser iguales o diferentes, y en especial se adaptan también a otros empleos craqueados.

50 El procedimiento según la invención se muestra especialmente ventajoso si el craqueo por vapor se lleva a cabo con la primera severidad de craqueo, más elevada, y/o el craqueo con vapor se lleva a cabo con la segunda severidad de craqueo, más reducida, respectivamente en al menos un horno de craqueo, al que se alimenta al menos una hornada ulterior. A modo de ejemplo, se puede emplear un horno de craqueo diseñado para una conversión correspondiente, que se acciona a la segunda severidad de craqueo, más reducida, y en el que, además de la segunda corriente parcial con los compuestos n-C4, también se craquea un empleo fresco "regular" en condiciones suaves. Los compuestos iso-C4 se pueden craquear por separado en un horno de craqueo. No obstante, en

determinados casos, a modo de ejemplo si se emplean hornos de craqueo del mismo tipo por motivos de costes, puede ser más razonable craquear los compuestos iso-C4 junto con un empleo fresco.

5 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.

10 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. La producción de metil-terc-butiléter (2-metoxi-2-metilpropano, MTBE) es conocida 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.

15 Además es ventajoso un procedimiento en el que el 1-buteno contenido en la corriente de hidrocarburos se hidroisomeriza al menos parcialmente para dar 2-buteno tras la reacción al menos parcial de isobuteno. El 2-buteno obtenido se puede hacer reaccionar de modo especialmente selectivo para dar el butadieno deseado en el subsiguiente craqueo suave. También son conocidos procedimientos de hidroisomerización correspondientes. A modo de ejemplo, de este modo se puede efectuar también una eliminación de trazas de butadieno remanentes.

20 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, los compuestos C5 coextraídos se pueden emplear en una extracción de butadieno y alimentar a una utilización razonable.

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

25 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.

30 La figura 2 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

35 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.

40 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 fresco, 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 fracción C2 más 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 C2 más se separa una fracción C2 (signo de referencia C2) en forma gaseosa, y ésta se somete, a modo de ejemplo, a un proceso de hidrotatamiento 41, para transformar 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 C3 más 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 C3 más se separa una fracción C3 (signo de referencia C3), y se somete a otro proceso de hidrotatamiento 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, correspondientemente, una fracción C4 más líquida (signo de referencia 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 C4 más se separa una fracción C4 (signo de referencia C4). Queda una fracción C5 más 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 fracción 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 C2 menos (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 C2 menos se somete en total a un proceso de hidrotatamiento 43 para transformar el acetileno en etileno. A continuación, a partir de la fracción C2 menos se separa una fracción C1 en una unidad separadora C2 menos 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 C3 más líquida, que se trata en las unidades separadoras 33 a 36 y en la unidad de hidrotatamiento 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.

5 También la fracción 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 fracción 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 10 1,3-butadieno, mediante efectos de dilución. 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 fracciones 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.

20 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 C4 más 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 25 técnico. En el ejemplo aquí representado, la fracción C4 más 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 C5 plus, también se podría prescindir del empleo de esta unidad separadora 34. No obstante, también se puede poner a disposición una fracción C4 desde fuera de la instalación, por ejemplo a partir de una refinería.

30 Una fracción C4 obtenida, a modo de ejemplo, 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 fracción C4 son de menor valor económico en una proporción predominante, y "diluyen" el 1,3-butadieno desado, lo que dificulta su extracción.

35 Según la forma de realización representada, la invención prevé separar en una unidad separadora 39 compuestos iso-C4 y n-C4 (en este caso denominadas 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 „primera corriente parcial“ 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 40 implementado, separado del proceso de craqueo con vapor 10. En este caso, la primera corriente parcial con los compuestos 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 45 elaboración 20.

La corriente parcial, que contiene predominantemente los compuestos n-C4, se puede recircular como corriente de reciclado F, y someter también en este caso de nuevo al procedimiento 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 50 20.

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.

55

REIVINDICACIONES

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

- 5 a) puesta la disposición de una corriente de hidrocarburos (C4), que presenta predominantemente hidrocarburos ramificados y no ramificados, respectivamente con cuatro átomos de carbono, caracterizado por
- 10 b) obtención de una primera y una segunda corriente parcial (i-C4, n-C4) a partir de la corriente de hidrocarburos (C4), presentando la primera corriente parcial (i-C4) hidrocarburos predominantemente ramificados con cuatro átomos de carbono, y la segunda corriente parcial (n-C4) hidrocarburos predominantemente no ramificados con cuatro átomos de carbono, y
- 15 c) craqueo con vapor de al menos una parte de la primera corriente parcial (i-C4) o de una corriente derivada de la misma con una primera severidad de craqueo, más elevada, y al menos una parte de la segunda corriente parcial (n-C4) o una corriente derivada de la misma con una segunda severidad de craqueo, más reducida, resultando la primera severidad de craqueo, más elevada, en una conversión de iso-butano en la primera corriente parcial de más de un 91 % y hasta un 99 %, y la segunda severidad de craqueo, más reducida, en una conversión de n-butano en la segunda corriente parcial de menos de un 92 % y más de un 50 %.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera corriente parcial (i-C4) antes del craqueo por vapor se somete al menos parcialmente a un procedimiento de hidrogenación con la primera severidad de craqueo, más elevada.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la corriente de hidrocarburos dispuesta (C4) se genera al menos parcialmente a partir de un gas de craqueo (C) obtenido mediante craqueo con vapor según c).

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de hidrocarburos 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.

30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de hidrocarburos puesta a disposición según a) (C4) se forma al menos parcialmente a partir de un empleo fresco no craqueado (A), en especial a partir de una o varias fracciones de petróleo, gas natural, componentes de gas natural con dos a cuatro átomos de carbono, y/o condensados de gas natural.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera severidad de craqueo, más elevada, resulta en una conversión de iso-butano en la primera corriente parcial de más de un 92, %; 93 % o 94 %, y la segunda disociación de craqueo resulta en una conversión de n-butano en la segunda corriente parcial de menos de un 90 %, 88 %, 86 %, 84 %, 82 %, 80 %, 78 %, 76 %, 74 %, 72 %, 70 % o 65 % y/o más de un 60 %.

35 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera severidad de craqueo, más elevada, es mayor que la segunda severidad de craqueo, más reducida, en un 1 a un 30 %, en especial en un 2 a un 20 %.

40 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el craqueo por vapor con la primera severidad de craqueo, más elevada, 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, y el craqueo con vapor con la segunda severidad de craqueo, más reducida, 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.

45 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el craqueo por vapor con la primera severidad de craqueo, más elevada, y/o con la segunda severidad de craqueo, más reducida, se lleva a cabo respectivamente en al menos un horno de craqueo (12, 13), al que se alimenta al menos una hornada ulterior (A) en forma de al menos una corriente de reciclaje y/o de al menos una hornada fresca.

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

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, 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).

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el 1-buteno contenido en la corriente de hidrocarburos (C4) se hidroisomeriza al menos parcialmente para dar 2-buteno.

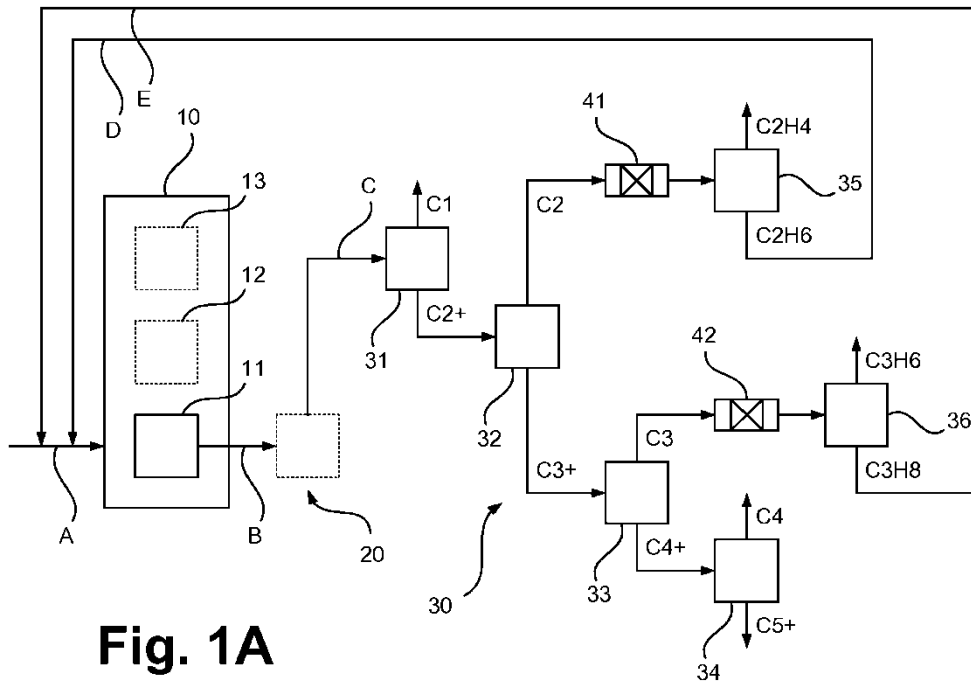


Fig. 1A

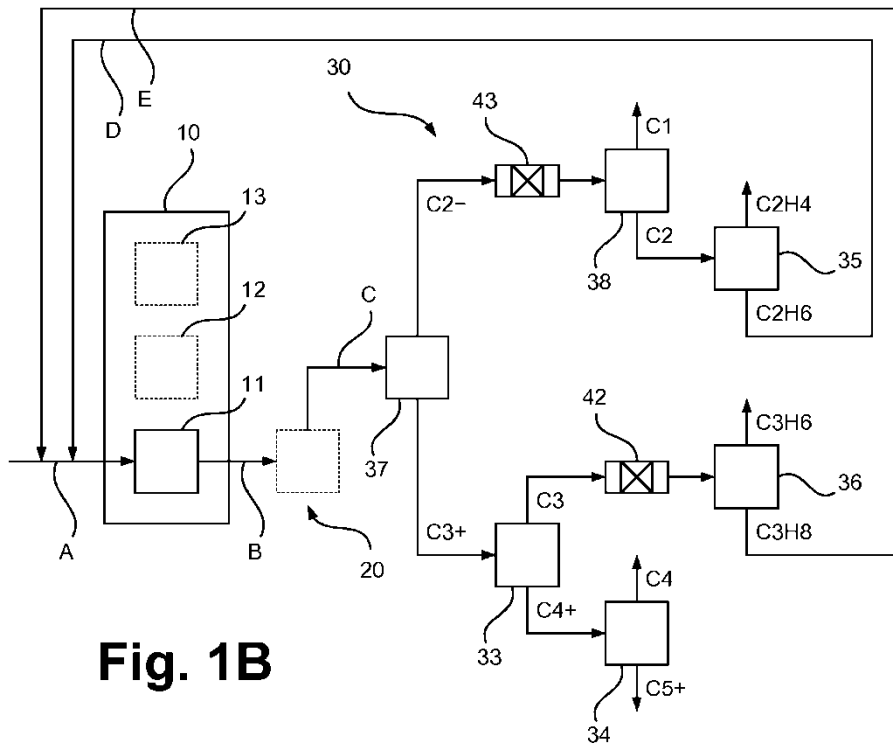


Fig. 1B

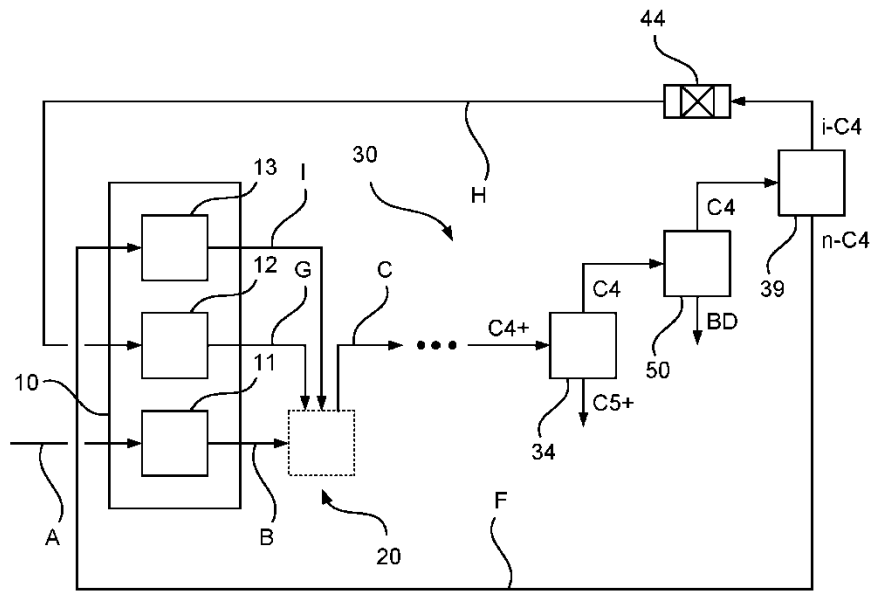


Fig. 2