

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 481**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 2/24 (2006.01)

C07C 5/32 (2006.01)

C07C 5/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2017** **E 17189153 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 3293171**

54 Título: **Procedimiento para la preparación flexible de aldehídos**

30 Prioridad:

12.09.2016 EP 16188267

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

11.05.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STOCHNIOL, GUIDO;
WOLFF, ANDREAS y
PEITZ, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 759 481 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 preparación flexible de aldehídos

La invención se ocupa de la cuestión de cómo se pueden deducir materias primas alternativas en la preparación de aldehídos basados en C₄.

5 Los hidrocarburos son compuestos químicos que se componen exclusivamente de carbono e hidrógeno. Los alquenos (sinónimo: olefinas) son hidrocarburos que presentan un doble enlace C=C en la molécula. Por el contrario, los alcanos (sinónimo: parafinas) son hidrocarburos que solo presentan enlaces sencillos. Por lo tanto, también se denominan como saturados. En virtud de los distintos tipos de enlace, los alquenos son claramente más reactivos que los alcanos. Por este motivo, los alquenos son químicamente mejor aprovechables y, de manera correspondiente, más valiosos que los alcanos.

10 En la química orgánica, los hidrocarburos se denominan a menudo en función del número de sus átomos de carbono por molécula, anteponiendo a la clase de sustancia respectiva el prefijo C_n. En este caso, n designa el número respectivo de los átomos de carbono en una molécula. Así, las olefinas C₄ han de entenderse como sustancias de la clase de los alquenos con cuatro átomos de carbono. Las olefinas C₈ presentan, de manera correspondiente, ocho átomos de carbono por molécula. En la medida en que en lo que sigue se utilice el prefijo C_{n+}, se habla de una clase de sustancias que presenta más de n átomos de carbono por molécula. Según ello, una olefina C₄₊ tiene al menos cinco átomos de carbono.

15 En virtud de diferentes posibilidades de disposición y enlace de los átomos de carbono e hidrógeno, dentro de las clases de sustancias aquí comentadas existen varios isómeros que presentan el mismo número de átomos de carbono. Así, por ejemplo, existen dos alcanos con en cada caso cuatro átomos de carbono, a saber n-butano e isobutano. Dado que en el caso de los alquenos la diversidad de combinaciones es mayor, son posibles todavía más isómeros. Así, en conjunto se presentan cuatro olefinas con cuatro átomos de carbono, a saber, isobuteno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. Los tres butenos lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno se denominan a menudo de manera resumida como n-buteno. Por el contrario, en el caso de los hidrocarburos C₃ existe en cada caso solo un isómero, a saber, el alcano con tres átomos de carbono propano y el alqueno C₃ propeno. En el caso de los hidrocarburos C₅₊ de mayor longitud de cadena, aumenta fuertemente la diversidad de los isómeros. A pesar del número idéntico de átomos de carbono, los isómeros presentan diferentes propiedades materiales que son relevantes para su aprovechamiento industrial.

20 La clase de sustancias de los aldehídos comprende sustancias que, en virtud de su elevada reactividad como sustancia de partida, pueden utilizarse para la preparación de diferentes productos químicos especiales, tales como, por ejemplo, lubricantes, plastificantes y detergentes. Los aldehídos pueden emplearse también como sustancias aromatizantes.

25 Los aldehídos se preparan a partir de alquenos y gas de síntesis, esta es una mezcla a base de hidrógeno y monóxido de carbono. Este proceso se denomina hidroformilación o reacción oxo. En este caso, el número de átomos de carbono aumenta en uno. A partir de una olefina C₄ resulta de este modo mediante hidroformilación un aldehído C₅ (pentanal).

Aldehídos con un número de carbonos elevado pueden generarse debido a que se hacen reaccionar entre sí aldehídos inferiores para dar aldehídos superiores (condensación aldólica) o solo las olefinas se hacen reaccionar consigo mismas (oligomerización) y acto seguido se hidroformilan los oligómeros de olefina obtenidos en este caso.

30 Así, un aldehído C₁₀ puede obtenerse debido a que una olefina C₄ se hidroformila para formar el aldehído C₅ y éste se hace reaccionar, acto seguido, mediante condensación aldólica consigo mismo para dar el aldehído C₁₀ (decanal). A partir de olefina C₄ puede prepararse también aldehído C₉ cuando primeramente, mediante oligomerización, se hace reaccionar para formar una olefina C₈ y ésta, a continuación, se hidroformila para dar el aldehído C₉.

35 A partir de olefinas C₄ se pueden preparar, por consiguiente, tanto aldehídos con cinco como con nueve átomos de carbono; con la subsiguiente condensación aldólica de los pentanales, también aldehídos C₁₀. De esta forma se hace funcionar también en la práctica industrial en instalaciones integradas interconectadas de manera compleja:

40 El documento DE 102008007081 A1 describe un procedimiento para el aprovechamiento de mezclas de C₄ que contienen al menos 1-buteno, isobuteno, butanos, 2-butenos e hidrocarburos C₄ varias veces insaturados. Ocasionalmente se menciona que a partir del n-buteno separado se pueden preparar, a través de oligomerización e

hidroformilación, aldehídos C₉, C₁₃ y C₁₇, mientras que el 1-buteno muy puro, asimismo obtenido, se adecua, entre otros, para la preparación de valeraldehído.

5 Este procedimiento aprovecha como fuente de materias primas los denominados cortes C₄ que, como "C₄ de craqueo", proceden de craqueadores a vapor, o como "FCC-C₄" de craqueadores catalíticos fluidizados. Craqueadores de este tipo se cargan esencialmente con nafta o bien VGO (siglas inglesas de gasóleo de vacío) que proceden de nuevo de la destilación del petróleo bruto. Dado que C₄ de craqueo y FCC-C₄ son productos de procesos de craqueo en la cadena de valor de la petroquímica, los precios de estas materias primas son correspondientemente volátiles en virtud de su dependencia del precio del petróleo. Además de ello, la disponibilidad de C₄ de craqueo de alto valor disminuye constantemente, dado que el modo de proceder de los craqueadores a vapor es optimizado en perjuicio del rendimiento de C₄ en cuanto a la producción de las olefinas C₂ y C₃ eteno y propeno. Un inconveniente del procedimiento descrito en el documento DE 102008007081 A1 se ha de considerar, por consiguiente, su dependencia de una base especial de materia prima.

15 Otro inconveniente de este procedimiento es que el n-butano, contenido de manera significativa en ocasiones en mezclas de C₄ utilizadas e isobutano se comporta de manera inerte en el proceso y, por lo tanto, no es aprovechado materialmente. En interés del balance de CO₂ del procedimiento es aprovechar químicamente de manera sostenible todos los átomos de C contenidos en la mezcla de sustancias de partida y, a ser posible, no quemarles. La eficiencia de los recursos del procedimiento conocido a partir del documento DE 102008007081 A1 es, por consiguiente, susceptible de mejora.

20 Otra base de materias primas la aprovecha el procedimiento descrito en el documento EP 0820974 B1. En él se elaboran los denominados "butanos de campo", esto es, fracciones de C₄ de las porciones "húmedas" del gas natural y de los gases acompañantes del petróleo, que son separadas en forma líquida de los gases mediante secado y enfriamiento hasta aproximadamente -30°C. Mediante destilación a baja temperatura se obtienen a partir de ello los butanos de campo, cuya composición oscila en función de los yacimientos, los cuales, sin embargo, contienen, por lo general, aproximadamente 30 % de isobutano y aproximadamente 65 % de n-butano. Otros componentes son, por norma general, aproximadamente 2 % de hidrocarburos con menos de cuatro átomos de C y aproximadamente 3 % de hidrocarburos C₄₊.

30 Los butanos de campo son deshidrogenados, de modo que se forma una mezcla que, entre otros, contiene n-buteno e isobuteno. Esta mezcla es elaborada y el n-buteno, separado en este caso, es convertido mediante oligomerización esencialmente en olefinas C₈ y, junto a ello también en olefinas C₁₂. Las olefinas C₈ y C₁₂ se transforman mediante hidroformilación e hidrogenación en alcoholes C₉ y C₁₃, de modo que antes de la hidrogenación deben estar presentes correspondientes aldehídos. Sin embargo, no se preparan aldehídos C₅. El inconveniente de este procedimiento es que no se puede prescindir de una salida continua de alcoholes C₉ y C₁₃ con el fin de poder aprovechar los butanos de campo adquiridos. Dado que los butanos de campo apenas son tratados de otra manera, la adquisición de butanos de campo solo es posible a través de contratos de suministro a largo plazo, continuos. Aquí existe, por lo tanto, también una dependencia de una materia prima especial, la cual es potenciada, sin embargo, por una dependencia de los compradores.

35 En relación con el documento EP 0820974 B1 existe, por lo tanto, la necesidad de obtener, mediante medidas técnicas, tanto una mayor libertad en relación con la elección de los suministradores de materias primas, como también poder reaccionar a una demanda oscilante de los compradores.

40 De nuevo, otra fuente de materias primas para la preparación de aldehídos se deduce en el documento US 2006/0122436 A1. Los alcanos utilizados en esta publicación proceden de LPG.

45 LPG (siglas inglesas de gas licuado del petróleo) es una denominación comercial internacionalmente habitual para una mezcla líquida a base de hidrocarburos C₃ y/o C₄ que precipita como producto secundario en la obtención de petróleo o gas natural en sus yacimientos o en el tratamiento de petróleo bruto en la refinería. La composición exacta de LPG depende fuertemente de su procedencia; sus componentes esenciales son la mayoría de las veces propano y butanos.

Existe un ecosistema global basado en LPG que explota este producto, lo transporta y lo comercializa principalmente como combustible y material combustible.

Una introducción amplia en la tecnología LPG y la industria constituida en base a la misma la ofrecen:

50 Thompson, S. M., Robertson, G. y Johnson, E.: Liquefied Petroleum Gas. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Publicado en línea: 15 JUL 2011. DOI: 10.1002/14356007.a15_347.pub2

El documento US 2006/0122436 A1 da a conocer entonces dos vías de cómo se pueden preparar aldehídos o bien alcoholes a partir de LPG; véanse allí, las reivindicaciones 1 y 7.

- En el caso del primer procedimiento según la reivindicación 1 se preparan aldehídos C_n a partir de alcanos C_{n-1} . n representa en este caso un número entero de 4 a 20. De manera correspondiente, en el caso de $n = 5$, aldehídos C_5 se preparan a partir de alcanos C_4 , y en el caso de $n = 9$, aldehídos C_9 se preparan a partir de alcanos C_8 . Esto sucede, por ejemplo en el caso de alcanos C_4 , debido a que el butano contenido en el LPG es hidrogenado primeramente en buteno y componentes secundarios. Después de la separación de los componentes secundarios se hidroformilan los butenos para dar pentanales. Los pentanales se transforman mediante condensación aldólica en decanales.
- 10 En el caso del segundo procedimiento, a partir de alcanos C_{n-1} se preparan, a través de aldehídos C_n , aldehídos C_{2n} y aldehídos C_{2n-1} , los correspondientes alcoholes C_{2n} y C_{2n-1} . En el caso de $n = 5$, a partir de alcanos C_4 se preparan de manera correspondiente alcoholes C_5 , C_9 y C_{10} . Esto sucede básicamente de la misma manera que en el primer proceso, pero con la diferencia de que la hidroformilación, por ejemplo de los alquenos C_4 para dar los pentanales, tiene lugar explícitamente solo bajo una conversión parcial; véase la etapa 7c. Los pentanales se separan de los butenos que no han reaccionado (etapa 7d) y se condensan aldólicamente para dar decanales, con el fin de preparar a continuación, mediante hidrogenación catalítica, decanoles (etapas 7e y 7f). Los butenos que no han reaccionado se someten a una oligomerización (etapa 7g), de modo que se obtienen olefinas C_8 . Éstas se hidroformilan entonces en aldehídos C_9 (etapa 7h) y, a continuación, se hidrogenan para dar alcoholes C_9 (etapa 7i).
- 15 Un inconveniente conceptual de este procedimiento es que la oligomerización (de C_{n-1} a C_{2n-2}) y la subsiguiente segunda hidroformilación de los oligómeros (de C_{2n-2} a C_{2n-1}) está dispuesta aguas abajo detrás de la primera hidroformilación (de C_{n-1} a C_n), por lo tanto, las dos etapas de hidroformilación están conectadas en serie (alineadas). Esto significa que la segunda hidroformilación está prevista como un "aprovechamiento residual" de la primera hidroformilación y, en última instancia, hace reaccionar a los oligómeros de los alquenos C_{n-1} que no han reaccionado en la primera hidroformilación. El abastecimiento de la segunda hidroformilación con materia prima sucede, por consiguiente, a través del ajuste del grado de la conversión parcial de la primera hidroformilación.
- 20 En una situación de mercado en la que son demandados claramente más aldehídos C_9 que aldehídos C_5 o bien C_{10} , en el caso del concepto integrado descrito en el documento US 2006/0122436 A1 se ha de disminuir muy intensamente la conversión de la primera hidroformilación (que abastece al mercado de C_5 y C_{10}), con el fin de dejar todavía suficiente buteno que no haya reaccionado para la segunda hidroformilación (que prepara el C_9 codiciado). Esto conduce a que la primera hidroformilación tiene que ser hecha funcionar en un estado de funcionamiento muy desfavorable y, por lo tanto, trabaja de manera muy ineficaz.
- 25 Otro inconveniente de la conexión en serie de deshidrogenación, primera hidroformilación, oligomerización y segunda hidroformilación se debe a que instalaciones adquiribles en el comercio para la deshidrogenación de alcanos, tal como se mencionan en el párrafo [0022] del documento US 2006/0122436 A1, se han de hacer funcionar por norma general en el entorno de craqueadores de nafta, de modo que estos procesos en conjunto están diseñados y optimizados a un rendimiento de una dimensión petroquímica. Así, la capacidad de una deshidrogenación de propano según el proceso STAR® asciende aproximadamente a 500.000 t/a de propileno. Deshidrogenaciones de propano según el procedimiento CATOFIN® están diseñadas incluso para 850.000 t/a. Estos son órdenes de magnitud que se diferencian muy claramente de aquellos de la hidroformilación industrial; así, la capacidad de una instalación oxo asciende típicamente a solo 100.000 t/a. Incluso cuando dos grandes instalaciones oxo de 250 kt/a estuvieran en condiciones de elaborar los alquenos proporcionados por una deshidrogenación de 500 kt/a, ciertamente la primera hidroformilación debería sobredimensionarse adicionalmente, con el fin de poder hacer pasar en el caso de carga parcial una cantidad correspondientemente grande de alqueno que no ha reaccionado para la segunda instalación oxo. En el caso de este diseño del proceso, la deshidrogenación es, por lo tanto, demasiado grande o bien las hidroformilaciones son demasiado pequeñas como para poder trabajar de manera rentable como proceso global. Un remedio para ello lo ofrecería en este caso solo un desarrollo especial costoso de una deshidrogenación extraordinariamente pequeña o bien la posibilidad de aprovechar el alqueno producido en exceso de otra manera distinta a la preparación de aldehídos. Sin embargo, en este sentido resultan de nuevo nuevas dependencias de los compradores.
- 30 Según todo ello, sigue existiendo la necesidad de indicar un procedimiento con el que se puedan producir de manera rentable aldehídos tanto C_5 como aldehídos C_9 . En este caso, el procedimiento debe poder ser abastecido con una dependencia lo más baja posible de suministradores de materias primas y, además, debe poder reaccionar de manera flexible a oscilaciones de demanda en relación con aldehídos C_5 y C_9 . Además, se ha de optimizar el empleo de recursos del procedimiento.

ES 2 759 481 T3

Este problema se resuelve mediante un procedimiento para la preparación flexible de aldehídos con cinco y nueve átomos de carbono, que presenta las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar una mezcla líquida, denominada LPG o bien NGL (siglas inglesas de gas licuado del petróleo o bien líquidos del gas natural) que comprende exactamente un componente principal elegido del grupo consistente en propano, isobutano y n-butano, así como al menos un componente secundario elegido del grupo consistente en propano, isobutano, n-butano, propeno, isobuteno y n-buteno, bajo la condición de que el componente principal elegido y el componente secundario elegido no sean idénticos y que la mezcla presente la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, incluyendo los valores límites:
- 10
- propano: 0 % en peso a 50 % en peso;
 - isobutano: 0 % en peso a 100 % en peso;
 - n-butano: 0 % en peso a 100 % en peso;
 - propeno: 0 % en peso a 3 % en peso;
 - isobuteno: 0 % en peso a 10 % en peso;
 - 15 • n-buteno: 0 % en peso a 15 % en peso;
 - suma de demás sustancias: 0 % en peso a 5 % en peso;
- b) combinación de una mezcla de partida utilizando el LPG o bien los NGL;
- c) para el caso de que la mezcla de partida contenga más de 1,0 % en peso de hidrocarburos insaturados: reducción del contenido de hidrocarburos insaturados en la mezcla de partida a un valor por debajo de 1,0 % en peso, sometiendo la mezcla de partida a una hidrogenación;
- 20
- d) opcionalmente: reducción del contenido en n-butano de la mezcla de sustancias de partida mediante destilación de la mezcla de partida, obteniéndose una fracción del fondo con contenido en n-butano, en donde la porción de n-butano en la fracción del fondo con contenido en n-butano es mayor que la porción de n-butano en la mezcla de partida destilada;
- 25
- e) deshidrogenación de la mezcla de partida, obteniéndose al menos una mezcla de deshidrogenación;
- f) obtención de una fracción C₄ a partir de la mezcla de deshidrogenación, presentando la fracción C₄ la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, que incluye los valores límites:
- 30
- 1,3-butadieno: 1 % en peso a 5 % en peso;
 - isobuteno: 20 % en peso a 50 % en peso;
 - n-buteno: 20 % en peso a 50 % en peso;
 - suma de isobutano y n-butano: 2 % en peso a 60 % en peso;
 - suma de demás sustancias: 0 % en peso a 1 % en peso;
- 35
- g) al menos separación parcial de 1,3-butadieno e isobuteno a partir de la fracción C₄, obteniéndose un producto intermedio que presenta la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, que incluye los valores límites:
- 40
- 1,3-butadieno: 0 % en peso a 500 ppm en peso;
 - isobuteno: 0 % en peso a 2 % en peso;
 - n-buteno: 30 % en peso a 55 % en peso;
 - suma de isobutano y n-butano: 45 % en peso a 70 % en peso;
 - suma de demás sustancias: 0 % en peso a 500 ppm en peso;
- h) división del producto intermedio en una primera porción y en una segunda porción en un disociador;
- 45
- i) reducción opcional del contenido en isobutano de la primera porción del producto intermedio mediante destilación de la primera porción del producto intermedio, obteniéndose una fracción del fondo con contenido en isobutano, en donde la porción en isobutano en la fracción del fondo con contenido en isobutano es mayor que la porción en isobutano en la primera porción destilada del producto intermedio, y uso de la fracción del fondo con contenido en isobutano para aumentar el contenido en isobutano de la mezcla de partida, al añadir la fracción del fondo con contenido en isobutano a la mezcla de partida o se utiliza durante la combinación de la mezcla de partida;
- 50

- 5 j) someter a la primera porción del producto intermedio a una oligomerización en presencia de un catalizador sólido que contiene alúmina de sílice amorfa y al menos 15 % en peso de níquel, con lo cual se obtiene un producto oligomerizado que contiene olefinas con ocho átomos de carbono y butano,
- 5 k) separación de butano del producto oligomerizado y uso del butano separado en la combinación de la mezcla de partida;
- 10 l) separación de olefinas con ocho átomos de carbono a partir del producto oligomerizado y sollicitación de las olefinas separadas con ocho átomos de carbono con gas de síntesis con el fin de llevar a cabo una primera hidroformilación, obteniéndose una primera mezcla de hidroformilación que contiene al menos aldehídos con nueve átomos de carbono;
- m) separación de una primera fracción objetivo que contiene aldehídos con nueve átomos de carbono a partir de la primera mezcla de hidroformilación;
- 15 n) sollicitación de la segunda porción del producto intermedio con gas de síntesis con el fin de llevar a cabo una segunda hidroformilación, obteniéndose una segunda mezcla de hidroformilación que contiene al menos aldehídos con cinco átomos de carbono, así como butano;
- o) separación de butano de la segunda mezcla de hidroformilación y uso del butano separado en la combinación de la mezcla de partida;
- 20 p) separación de una segunda fracción objetivo que contiene aldehídos con cinco átomos de carbono de la segunda mezcla de hidroformilación.

Un procedimiento de este tipo es objeto de la invención.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención utiliza a elección LPG o NGL como materia prima. Por consiguiente, puede ser suministrado a través del mercado abierto de LPG a partir de muchas fuentes y de diferentes suministradores. LPG es también transportado en petroleros y, por lo tanto, puede ser suministrado en emplazamientos con puerto en las cantidades requeridas. Por consiguiente, ya no se da una dependencia de un único craqueador.

30 Alternativamente, el procedimiento puede ser cargado con NGL (líquidos del gas natural). Los NGL precipitan en algunos yacimientos de gas natural, particularmente en el caso de una explotación no convencional. Los NGL contienen hidrocarburos con dos a cinco átomos de carbono. El LPG de gas natural se ha de considerar, por consiguiente, como una fracción parcial de los NGL. El mercado de los NGL no está hoy en día aún desarrollado tan intensamente como el mercado del LPG, pero en el futuro se esperan crecimientos:

Charles K. Ebinger y Govinda Avasarala: Natural Gas Liquids. <https://www.brookings.edu/research/natural-gas-liquids-the-other-driver-of-the-u-s-oil-and-gas-supply-resurgence/>

35 Tanto por LPG como por NGL se ha de entender en el sentido de la invención una mezcla que cumple la siguiente especificación:

- | | | | |
|----|---|---------------------------|------------------------------|
| 40 | • | propano: | 0 % en peso a 50 % en peso; |
| | • | isobutano: | 0 % en peso a 100 % en peso; |
| | • | n-butano: | 0 % en peso a 100 % en peso; |
| | • | propeno: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| | • | isobuteno: | 0 % en peso a 10 % en peso; |
| | • | n-butenos: | 0 % en peso a 15 % en peso; |
| | • | suma de demás sustancias: | 0 % en peso a 5 % en peso; |

45 Naturalmente, las porciones porcentuales de las sustancias contenidas se completan hasta el 100 %. Los límites indicados se entienden como parte del intervalo de valores (matemáticamente: intervalo cerrado). LPG o bien NGL no es, sin embargo, nunca una sustancia pura, sino que siempre comprende exactamente un componente principal, así como un componente secundario o varios componentes secundarios. Como componentes principales entran en consideración solamente propano, isobutano y n-butano. Los componentes secundarios pueden ser todas las sustancias arriba enumeradas, con excepción de las demás sustancias. Lógicamente, una sustancia elegida como componente principal no puede ser al mismo tiempo un componente secundario.

Significativa desde un punto de vista de rentabilidad es, además, la característica de que LPG se forma mediante licuación de productos secundarios que precipitan durante la obtención del petróleo o bien del gas natural o en el refinado de petróleo bruto y que licuado es tratado a lo largo de una cadena de suministro propia.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención puede elaborar a elección aquellos tipos de LPG que contengan relativamente poco o relativamente mucho propano. El diseño del proceso se diferencia entonces en detalles.

Un LPG pobre en propano presenta la siguiente especificación:

10	•	propano:	0 % en peso a 3 % en peso;
	•	isobutano:	20 % en peso a 80 % en peso;
	•	n-butano:	20 % en peso a 80 % en peso;
	•	propeno:	0 % en peso a 3 % en peso;
	•	isobuteno:	0 % en peso a 10 % en peso;
	•	n-buteno:	0 % en peso a 15 % en peso;
	•	suma de demás sustancias:	0 % en peso a 5 % en peso.

Un tipo de LPG que contiene mucho propano presenta la siguiente especificación:

15	•	propano:	10 % en peso a 40 % en peso;
	•	isobutano:	15 % en peso a 85 % en peso;
	•	n-butano:	15 % en peso a 85 % en peso;
	•	propeno:	0 % en peso a 3 % en peso;
20	•	isobuteno:	3 % en peso a 10 % en peso;
	•	n-buteno:	2 % en peso a 15 % en peso;
	•	suma de demás sustancias:	0 % en peso a 5 % en peso.

Preferiblemente, se utiliza un LPG pobre en propano, cuyo componente principal es de manera correspondiente isobutano o n-butano.

25 Alternativamente, el procedimiento puede elaborar NGL (líquidos del gas natural) como materia prima. Los NGL son una mezcla a base de hidrocarburos con dos a cinco átomos de carbono, precipitan en la explotación de gas natural de algunos yacimientos cuando se separa la parte seca del gas natural (el metano).

Típicamente, NGL tiene la siguiente composición que se completa hasta 100 % en peso:

30	•	etano:	0 % en peso a 2 % en peso
	•	propano:	0 % en peso a 50 % en peso;
	•	isobutano:	0 % en peso a 100 % en peso;
	•	n-butano:	0 % en peso a 100 % en peso;
	•	propeno:	0 % en peso a 3 % en peso;
	•	isobuteno:	0 % en peso a 10 % en peso;
	•	n-buteno:	0 % en peso a 15 % en peso;
35	•	pentano:	0 % en peso a 2 % en peso;
	•	suma de demás sustancias:	0 % en peso a 1 % en peso.

Es ventajoso que los NGL sean preparados independientemente del petróleo.

40 Del procedimiento basado en LPG, conocido del documento US 2006/0122436 A1, el procedimiento de acuerdo con la invención se diferencia tecnológicamente en esencia debido a que el producto intermedio, obtenido después de la deshidrogenación y separación de los productos secundarios, es dividido antes de la hidroformilación en dos porciones. A partir de la primera porción se prepara, a través de oligomerización e hidroformilación, un aldehído C₉, mientras que el aldehído C₅ se obtiene por hidroformilación de la segunda porción. A diferencia de ello, una división de este tipo antes de la hidroformilación no está prevista en el documento US 2006/0122436 A1, sino solo en
45 determinados casos puede tener lugar una separación de los aldehídos C_n después de la (primera) hidroformilación, y los restantes alquenos C_{n-1} pueden ser oligomerizados, hidroformilados e hidrogenados en este orden con el fin de obtener alcoholes C_{2n-1}.

Por lo tanto, las primera y segunda hidroformilaciones están dispuestas de acuerdo con la invención en paralelo y no en serie. Esto tiene la ventaja decisiva de que el producto intermedio puede ser dividido de manera flexible en las dos porciones, de modo que, a elección, se pueden preparar más aldehídos C₅ o más aldehídos C₉, en función de la
50 demanda respectiva.

Una forma de realización preferida del procedimiento se caracteriza, por lo tanto, porque la división del producto intermedio en la primera porción y en la segunda porción tiene lugar teniendo en cuenta una demanda que varía en el tiempo de aldehído con nueve átomos de carbono y de aldehído con cinco átomos de carbono, de modo que la relación cuantitativa de la primera porción a la segunda porción se modifica con el tiempo análogamente a la modificación en el tiempo de la relación de la demanda de aldehído con nueve átomos de carbono a la demanda de aldehído con cinco átomos de carbono.

La división de las porciones puede tener lugar de acuerdo con la invención en un disociador, un accesorio relativamente sencillo que divide cuantitativamente al producto intermedio con un simple movimiento de desplazamiento, sin realizar en este caso una separación de las sustancias. Con respecto a la separación de sustancias realizada en el documento US 2006/0122436 A1 (es decir, hidroformilación de C_{n-1} a C_n) no se requiere, por consiguiente, controlar de manera compleja la conversión de la primera instalación oxo, y la hidroformilación de C_4 tampoco debe adoptar un estado de funcionamiento ineficaz en el caso de una elevada demanda de C_9 .

En un perfeccionamiento digno de mención del procedimiento, la oligomerización se realiza únicamente con una conversión parcial. La porción de la conversión parcial puede ser invariable en el tiempo. La conversión parcial repercute positivamente sobre la distribución de isómeros en el producto oligomerizado, lo cual es particularmente ventajoso cuando el producto intermedio sometido a la oligomerización contenga una pequeña proporción de 1-buteno. Este efecto se explica de manera detallada en el documento WO 2014/207034 A1.

Además de ello, la conversión parcial revela también otra ventaja: posibilita evacuar de la zona de reacción el calor de la reacción de la oligomerización fuertemente exotérmica de manera primaria con el producto oligomerizado. Preferiblemente, más del 60 % hasta como máximo el 90 % del calor de la reacción que resulta en la oligomerización debería ser evacuado de la zona de reacción con el producto oligomerizado. Dado que la conversión no es completa, el producto oligomerizado contiene todavía suficiente olefina que no ha reaccionado, la cual puede ser aprovechada como soporte de calor. Tampoco se forma demasiado calor de la reacción, dado que la masa incorporada en la zona de reacción solo se hace reaccionar precisamente de manera parcial. La evacuación de calor a través del producto oligomerizado y la conversión limitada hacen innecesaria una evacuación del calor a través de un medio de refrigeración externo; con ello se reducen los costos de impresión y de funcionamiento del reactor. La oligomerización sin una refrigeración externa corresponde a una realización parcialmente adiabática de la reacción.

De manera particularmente preferida, incluso más del 90 % hasta como máximo el 100 % del calor de la reacción que resulta en la oligomerización es evacuado de la zona de reacción con el producto oligomerizado. Esto corresponde a una realización adiabática de la reacción.

De acuerdo con la etapa g) del procedimiento, 1,3-butadieno e isobuteno son separados, al menos en parte, antes de la hidroformilación, de modo que el producto intermedio contiene como máximo 500 ppm en peso de 1,3-butadieno y como máximo 2 % en peso de isobuteno. Preferiblemente, estas dos sustancias se separan por completo, de modo que el producto intermedio está exento de 1,3-butadieno e isobuteno. El motivo de la separación de butadieno es que el 1,3-butadieno daña de manera persistente al catalizador de la oligomerización. La separación de 1,3-butadieno tiene lugar mediante hidrogenación selectiva, véanse también los documentos DE 102008007081 A1, EP 0820974 B1 y US 2006/0122436 A1.

El isobuteno es separado, dado que esta olefina ramificada forma en la hidroformilación de nuevo aldehídos ramificados, lo cual repercute negativamente sobre las propiedades del producto de los plastificantes preparados posteriormente a partir de los aldehídos. Por consiguiente, es de esperar que el presente procedimiento proporcione otra calidad del producto que la descrita en el documento US 2006/0122436 A1, dado que allí el isobuteno no es separado aparte, sino que es conducido explícitamente en la hidroformilación.

La separación destilativa de isobuteno a partir de una mezcla con otros alquenos C_4 y alcanos C_4 no es trivial, dado que las diferencias del punto de ebullición son muy pequeñas. Este problema se resuelve debido a que el isobuteno se hace reaccionar selectivamente con metanol u otro alcohol para formar un éter de alto punto de ebullición, el cual se puede separar por destilación de forma más sencilla. Un perfeccionamiento preferido del procedimiento prevé, por lo tanto, que antes o después de realizar la hidrogenación selectiva, el isobuteno contenido en la fracción C_4 sea hecho reaccionar con un alcohol, al menos en parte, para dar un éter correspondiente, y el éter formado en este caso se separa, al menos en parte, por destilación. Como alcohol entra en consideración preferiblemente metanol que es hecho reaccionar con isobuteno para dar metil-terc.-butil-éter (MTBE). La separación de isobuteno a través de la síntesis de MTBE se ha acreditado en la industria. Particularidades de la tecnología MTBE para la separación del isobuteno se exponen en el documento DE 102008007081 A1.

En lugar de metanol puede utilizarse también etanol como alcohol, el cual forma etil-terc.-butil-éter (ETBE).

El disponer la separación de isobuteno delante de la separación de butadieno tiene sentido energéticamente. En la medida en que el catalizador empleado en la síntesis del éter reaccione sin embargo de manera sensible al 1,3-butadieno, la hidrogenación selectiva se ha de disponer antes de la síntesis del éter.

5 Una forma de realización particular del procedimiento prevé que no sea alimentado exclusivamente con LPG o bien NGL, sino que en la combinación de la mezcla de partida se utilice adicionalmente isobutano y/o n-butano, el cual no procede del LPG o bien de los NGL proporcionados ni del producto oligomerizado o de la segunda mezcla de la hidroformilación.

10 En el caso del isobutano y/o n-butano adicional en cuestión se trata, al igual que en el caso de LPG o bien NGL, de una materia prima externa que es aportada desde el exterior. (El butano procedente del producto oligomerizado y de la segunda mezcla de hidroformilación son, frente a ello, sustancias del circuito internas del proceso).

Detrás de ello se encuentra la idea de aprovechar el presente procedimiento para el "aprovechamiento residual" de corrientes de sustancias con contenido en isobutano y/o n-butano por lo demás no utilizables químicamente.

15 Corrientes de sustancias de este tipo sobran al final de la cadena de aprovechamiento de una cadena C₄ habitual (tal como se da a conocer en el documento DE 102008007081 A1) en virtud de la baja reactividad de los alcanos y, por lo tanto, no pueden ser ya aprovechadas químicamente. En su lugar, son aprovechadas térmica o físicamente, mejor dicho son quemadas o bien empleadas como gas propulsor en aerosoles.

Mediante la alimentación de corrientes de butano de este tipo en el presente proceso puede aumentarse la eficiencia de las sustancias de la asociación global, dado que precisamente estos butanos se aprovechan químicamente en lo sucesivo, a saber se deshidrogenan.

20 A este respecto, se ha de señalar que la deshidrogenación de alcanos residuales sin la adición de LPG o bien NGL no es rentable, dado que la deshidrogenación es muy compleja desde un punto de vista técnico del proceso y también consume mucha energía. A ello se añaden las diferencias de órdenes de magnitud ya arriba indicados.

25 La idea de aprovechar el presente procedimiento para el aprovechamiento residual se basa, según ello, en el reconocimiento de que primeramente se ha de comprar materia prima adicional, (a saber LPG o bien NGL) con el fin de poder aprovechar de manera rentable una sustancia residual ya presente (isobutano y/o n-butano externo).

En función de la situación compuesta, puede ser incluso posible añadir cuantitativamente durante la combinación de la mezcla de partida más butano externo que LPG o bien NGL.

30 La tecnología para la deshidrogenación de alcanos diferencia procedimientos oxidativos y procedimientos no oxidativos. En el caso de la deshidrogenación oxidativa, a la mezcla de alcanos se le añade un agente oxidante tal como oxígeno o aire, con el fin de garantizar la demanda de calor de la deshidrogenación fuertemente endotérmica, al menos en parte, a partir de la oxidación del hidrógeno liberado. En el caso de la deshidrogenación no oxidativa se renuncia, sin embargo, a la adición de oxidantes y, en su lugar, el calor requerido se incorpora desde el exterior al reactor, por ejemplo mediante calentamiento con un gas combustible (la mayoría de las veces metano, gas natural, gases de disociación del proceso de deshidrogenación y, eventualmente, mezclas parciales de hidrógeno que se forma en la deshidrogenación). Ambas variantes del proceso se diferencian grandemente en la composición de la mezcla de deshidrogenación. Un tratamiento detallado sobre la tecnología de deshidrogenación habitual se encuentra en el documento US 2006/0122436 A1.

40 Este documento aconseja la deshidrogenación oxidativa. Frente a ello, se prefiere aquí que la deshidrogenación tenga lugar al menos por tramos, sin la adición de un oxidante - es decir, no de forma oxidativa -. El motivo de ello es que la deshidrogenación no oxidativa es más selectiva, además el hidrógeno liberado puede ser empleado después de la separación y purificación, por ejemplo a través de una absorción con cambio de presión, también para hidrogenaciones previstas en el procedimiento. En el caso de una deshidrogenación oxidativa, el hidrógeno liberado es quemado inmediatamente de nuevo, con el objetivo de desplazar en este caso el equilibrio de LeChatelier a las olefinas formadas.

45 La formulación "al menos por tramos sin la adición de un oxidante" tiene en cuenta la circunstancia de que algunas deshidrogenaciones no oxidativas, adquiribles en el comercio, prevean al comienzo de su zona de reacción o bien inmediatamente delante una alimentación de hidrógeno.

50 La posibilidad técnicamente más sencilla del proceso de incorporar la deshidrogenación en el procedimiento consiste en deshidrogenar los alcanos C₃ y C₄ al mismo tiempo y en el mismo lugar. La forma de realización correspondiente del procedimiento prevé, según ello, que la deshidrogenación de la mezcla de partida tenga lugar en una zona de

reacción y que los alcanos con tres y cuatro átomos de carbono contenidos en la mezcla de partida sean deshidrogenados conjuntamente en la misma zona de reacción.

5 La "zona de reacción" es en este sentido el lugar en el que se realiza la deshidrogenación. En el caso más sencillo, éste es precisamente un reactor. Sin embargo, también pueden preverse varios reactores que estén conectados en paralelo o en serie. La totalidad de estos reactores conectados de esta manera forma entonces la zona de reacción. En el caso de la deshidrogenación común de propano y butano en la misma zona de reacción, los dos alcanos son deshidrogenados bajo las mismas condiciones de reacción y en el mismo catalizador.

10 Naturalmente, esto presupone que la deshidrogenación de los alcanos C_3 y C_4 se consiga al mismo tiempo en el mismo catalizador. Este es el caso por norma general, pero la eficiencia de la deshidrogenación mixta está limitada y se forman más productos secundarios indeseados. Por lo tanto, es más eficiente deshidrogenar por separado propano y butano.

15 La forma de realización respectiva del procedimiento prevé, según ello, que la deshidrogenación de la mezcla de partida tenga lugar en al menos dos zonas de reacción, en donde alcanos con tres átomos de carbono contenidos en la mezcla de partida son deshidrogenados en la primera zona de reacción y en donde alcanos con cuatro átomos de carbono contenidos en la mezcla de partida son deshidrogenados en la segunda zona de reacción.

20 Desde un punto de vista técnico del proceso, la deshidrogenación separada en zonas de reacción dedicadas es más compleja que en una deshidrogenación mixta, pero materialmente más eficaz. En el caso particular se decide qué variante es la más rentable. Un criterio de decisión importante será la composición del LPG suministrado: en la medida en que la instalación sea cargada exclusivamente con LPG pobre en C_3 , la instalación de zonas de reacción dedicadas no tiene sentido.

En principio es también imaginable elegir una variante en la que se hagan funcionar las tres zonas de reacción dedicadas, una primera para propano, una segunda para n-butano y una tercera para isobutano.

25 Además, también es posible prever una primera zona de reacción para la deshidrogenación mixta para isobutano y propano y una zona de reacción adicional para la deshidrogenación dedicada de n-butano. Esto tiene particularmente sentido cuando se instale una columna para la separación de n-butano e isobutano. Con una columna de este tipo se lleva a cabo la etapa d) del procedimiento opcional, es decir, la reducción del contenido en n-butano de la mezcla de sustancias de partida. En su fondo precipita una fracción de compuestos de elevado punto de ebullición que es particularmente rica en n-butano. En la medida en que no exista otra posibilidad de aprovechamiento para estos compuestos de elevado punto de ebullición, la fracción del fondo de la columna para la separación de n-butano e isobutano puede incorporarse, en parte o por completo, en otra zona de reacción para la deshidrogenación de n-butano. La variante del procedimiento correspondiente se caracteriza, por lo tanto, porque está prevista una zona de reacción adicional en la que no tiene lugar la deshidrogenación de la mezcla de partida destilada, mientras que, por el contrario, la fracción del fondo con contenido en n-butano es sometida a una deshidrogenación en la zona de reacción adicional. Esta variante del procedimiento presupone la realización de la etapa d).

35 Queda por mencionar que la deshidrogenación dedicada representará en una medida limitada siempre una deshidrogenación mixta, dado que las columnas de destilación que efectúan el fraccionamiento de los distintos alcanos no deben ser realizadas, por motivos de rentabilidad, con la intensidad de separación técnicamente posible. La fracción de propano que es deshidrogenada en la primera zona de reacción puede contener por ello de todas formas también pequeñas cantidades residuales de butano. A la inversa, la deshidrogenación de butano dedicada puede tener lugar también en presencia de cantidades residuales de propano.

40 La etapa f) del procedimiento - es decir, la obtención de la fracción C_4 a partir de la mezcla de deshidrogenación - tiene lugar en el caso más sencillo con ayuda de una columna de destilación en la que los componentes de la mezcla de deshidrogenación (hidrocarburos C_1 a C_3 , H_2 , CO_2) de bajo punto de ebullición son retirados por la parte superior y la fracción C_4 es extraída del fondo.

45 La variante de procedimiento correspondiente se caracteriza porque la obtención de la fracción C_4 a partir de la mezcla de deshidrogenación o bien de las mezclas de deshidrogenación tiene lugar debido a que la mezcla de deshidrogenación o bien las mezclas de deshidrogenación son destiladas en común, quedando la fracción C_4 como compuestos de elevado punto de ebullición y obteniéndose al menos una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición.

50

La ventaja de este modo de proceder es que los compuestos de bajo punto de ebullición precipitan en forma gaseosa en la parte superior y acto seguido pueden ser utilizados también en forma gaseosa, a saber, como gas de combustión para el caldeo de la deshidrogenación.

5 En la medida en que estén previstas varias zonas de reacción dedicadas, resultan a partir de ello también de manera correspondiente varias mezclas de deshidrogenación. Los compuestos de bajo punto de ebullición de estas mezclas de deshidrogenación pueden separarse conjuntamente de la fracción C₄ en la misma columna, dado que fuera de las zonas de reacción no se han de esperar reacciones secundarias indeseadas. El tratamiento común de las mezclas de deshidrogenación reduce por lo tanto los costos de los aparatos.

10 Con ayuda de diagramas de flujo del proceso simplificados se han de explicar ahora algunas variantes del procedimiento. Muestran:

Figura 1: realización base del procedimiento;

Figura 2: variante del procedimiento con columna para la separación de n-butano e isobutano, así como con deshidrogenación de C₃ y C₄ dedicada;

15 Figura 3: variante del procedimiento con columna para la separación de n-butano e isobutano con deshidrogenación de n-butano dedicada, así como deshidrogenación mixta de propano e isobutano;

Figura 4: variante del procedimiento con columna para la separación de n-butano e isobutano, así como con deshidrogenación de propano, isobutano y n-butano dedicada;

20 Figura 5: variante del procedimiento con columna para la separación de n-butano e isobutano, así como con deshidrogenación mixta y retorno interno de isobutano.

25 Al principio se combina una mezcla de partida 1. Para ello, LPG se mezcla con una fracción de retorno 2 del proceso con contenido esencialmente en butano. En función de la composición del LPG utilizado, la mezcla de partida 1 contiene esencialmente alcanos C₃ y/o C₄. Además de ello, pueden estar contenidas también cantidades considerables de olefinas C₃ y C₄. En lugar de LPG puede utilizarse también NGL, entonces también están contenidos hidrocarburos C₂ y C₅.

30 Para el caso de que la mezcla de partida 1 contenga más de 1,0 % en peso de hidrocarburos insaturados, tales como alquenos o alquinos, el contenido en hidrocarburos insaturados debe reducirse en la mezcla de partida 1 a un valor inferior a 1,0 % en peso. El motivo de ello es la sensibilidad de la subsiguiente deshidrogenación frente a olefinas, ya que éstas determinan una rápida coquización del catalizador. Con el fin de eliminar los compuestos insaturados, la mezcla de partida 1 se somete a una hidrogenación 3 en la que en un catalizador heterogéneo se saturan los compuestos insaturados mediante la adición de hidrógeno H₂. A partir de las olefinas resultan de esta forma los correspondientes alcanos.

35 Para la hidrogenación puede emplearse un catalizador arbitrario que esté en condiciones de hidrogenar olefinas. Catalizadores comerciales habituales utilizan en este caso, por ejemplo, Pd, Pt o Ni como componente activo, los cuales están aplicados la mayoría de las veces sobre un soporte a base de Al₂O₃ o SiO₂. También pueden estar contenidos otros componentes. Existen también sistemas mixtos con Pd y Pt como componente activo. Los sistemas de soporte pueden ser también mezclas a base de Al₂O₃ junto con SiO₂. La hidrogenación tiene lugar a presión elevada bajo la adición de hidrógeno, por norma general en un intervalo de temperaturas entre 20 °C y 200 °C. La hidrogenación puede tener lugar en la fase líquida o en la fase gaseosa, resultando el estado de fases a partir de la
40 regulación de la presión y la temperatura. Es ventajosa la hidrogenación en la fase líquida, dado que el LPG es suministrado en forma líquida.

45 La mezcla de partida 1 accede entonces a una columna de destilación 4 para la separación de n-butano e isobutano. Empleada en el presente proceso, esta columna 4 reduce el contenido en n-butano en la mezcla de partida 1; se acumula en su fracción del fondo 5. Ésta contiene, junto a n-butano, también posibles otros hidrocarburos con más de cuatro átomos de carbono C₄₊. La fracción del fondo 5 es expulsada (purgada) del proceso. Los componentes de menor punto de ebullición, ante todo propano e isobutano, son expulsados por la parte superior. Con el fin de que los costes de inversión y de funcionamiento de la columna 4 para la separación de n-butano e isobutano no resulten demasiado elevados, dicha columna se hace funcionar con menor nitidez, de modo que también n-butano sale por la parte superior. Sin embargo, básicamente, la proporción de n-butano en la fracción del fondo 5 de la columna 4 para
50 la separación de n-butano e isobutano debería ser mayor que la proporción de n-butano en la mezcla de partida 1

destilada, la cual es retirada de la parte superior de la columna 4. En el caso de que la mezcla de partida contenga apenas n-butano, se puede renunciar a la columna 4.

5 La mezcla de partida 1 se somete entonces a una deshidrogenación. Para ello está diseñada una zona de reacción 6 que es formada por un reactor. El reactor contiene un catalizador heterogéneo y es caldeado con un gas de combustión (no representado). Alternativamente, también puede estar prevista una deshidrogenación oxidativa, cuya demanda de calor cubra mediante combustión una parte de la mezcla de partida.

10 En ambos casos, a partir de la zona de reacción se retira una mezcla de deshidrogenación 7. Su composición depende fuertemente de la mezcla de partida y de las condiciones de deshidrogenación. Dado que en el caso de la deshidrogenación los enlaces saturados son convertidos en insaturados (inversamente a la hidrogenación), la mezcla de deshidrogenación contiene en cualquier caso los alquenos correspondientes a los alcanos contenidos en la mezcla de partida. Sin embargo, también pueden estar contenidos compuestos varias veces insaturados, así como productos secundarios y, ante todo, el hidrógeno que se libera.

A partir de la mezcla de deshidrogenación 7 se separa entonces una fracción C₄ C₄. La fracción C₄ se compone de la siguiente manera:

15	<ul style="list-style-type: none"> ● 1,3-butadieno: ● isobuteno: ● n-buteno: ● suma de isobutano y n-butano: ● suma de demás sustancias: 	<p>1 % en peso a 5 % en peso; 20 % en peso a 50 % en peso; 20 % en peso a 50 % en peso; 2 % en peso a 60 % en peso; 0 % en peso a 1 % en peso;</p>
----	---	--

20 La obtención de la fracción C₄ C₄ a partir de la mezcla de deshidrogenación 7 tiene lugar debido a que la mezcla de deshidrogenación 7 es destilada, en donde la fracción C₄ forma los compuestos de alto punto de ebullición y se obtiene una fracción 9 de compuestos de bajo punto de ebullición. La fracción 9 de compuestos de bajo punto de ebullición contiene esencialmente hidrocarburos con uno a tres átomos de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono. La fracción 9 de compuestos de bajo punto de ebullición se aprovecha como gas de combustión para el caldeo de la zona de reacción 6 (no representada). El producto de la parte superior de la segunda columna de destilación 8 no necesita por lo tanto ser condensado.

En la medida en que la fracción C₄ contenga compuestos varias veces insaturados, tales como, en particular, 1,3-butadieno, estos se han de separar entonces, dado que pueden envenenar a posteriores procesos catalíticos, en particular a la oligomerización.

30 Una simple hidrogenación no es, sin embargo, posible, dado que de esta forma se perderían de nuevo los butenos solo recién preparados. Por lo tanto, la fracción C₄ se somete a una denominada hidrogenación selectiva 10 que hace reaccionar de forma selectiva a 1,3-butadieno, pero que no hidrogena a los butenos. Esto sucede con catalizadores especiales y la adición de CO como moderador.

35 Procede ahora separar el isobuteno de la fracción C₄ C₄. Esto no es posible por destilación, en virtud de la pequeña diferencia del punto de ebullición con respecto a 1-buteno. Por lo tanto, está prevista una síntesis de MTBE 11 en la que el isobuteno se hace reaccionar con metanol MeOH selectivamente para formar metil-terc.-butiléter (MTBE). El MTBE de elevado punto de ebullición puede ser retirado y expulsado entonces del fondo de una tercera columna de destilación 12. Ante todo, se adecua como aditivo de combustible, pero también puede ser dissociado de nuevo en isobuteno muy puro o puede ser utilizado como disolvente después de una purificación adicional. Alternativamente a MTBE, la separación puede tener lugar también como ETBE, para ello se utiliza etanol en lugar de metanol como alcohol.

En la medida en que el catalizador empleado en la síntesis de MTBE 11 reaccione de modo insensible a hidrocarburos varias veces insaturados, la hidrogenación selectiva 10 puede disponerse también aguas abajo detrás de la síntesis de MTBE 11.

45 En la parte superior de la tercera columna de destilación 12 se recoge un producto intermedio 13. En este caso, se trata de una mezcla a base de hidrocarburos C₄ con la siguiente especificación:

50	<ul style="list-style-type: none"> ● 1,3-butadieno: ● isobuteno: ● n-buteno: ● suma de isobutano y n-butano: ● suma de demás sustancias: 	<p>0 % en peso a 500 ppm en peso; 0 % en peso a 2 % en peso; 30 % en peso a 55 % en peso; 45 % en peso a 70 % en peso; 0 % en peso a 500 ppm en peso;</p>
----	---	---

El componente valioso lo forman las olefinas C₄ lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno que están recopiladas como n-buteno. No obstante, sigue estando contenida una gran proporción de alcanos C₄ portadores de la reacción. La suma de isobutano y n-butano puede superar incluso a la porción de los butenos lineales. Comparadas con otras corrientes de materias primas de C₄, tales como craqueo C₄ o FCC-C₄, el producto intermedio 13 está diluido de manera fuertemente llamativa con alcanos inertes. Por el contrario, apenas ya están contenidas sustancias perturbadoras.

De acuerdo con la invención, el producto intermedio 13 se divide entonces en dos porciones 14, 15. Esto tiene lugar en un disociador 16, una guarnición sencilla para la división cuantitativa sin separación de las sustancias. La composición material de la primera porción 14, la segunda porción 15 y el producto intermedio 13 es según ello idéntica.

La división cuantitativa entre la primera y la segunda porción tiene lugar de manera flexible según la situación de demanda actual: si se requiere mucho aldehído C₉ (por ejemplo, para la preparación del alcohol plastificante isononanol), el disociador 16 se ajusta de modo que la primera porción 14 es mayor que la segunda porción 15. Por el contrario, si se requiere más aldehído C₅ o bien C₁₀ (preparación de valeraldehído o bien del alcohol plastificante 2-propilheptanol), se aumenta la segunda porción 15 con respecto a la primera porción 14.

El motivo para la división cuantitativa flexible, orientada a la demanda, del producto intermedio 13 en sus dos porciones 14 y 15 es que la cadena de producción se divide en el disociador 16 en dos ramales paralelos: el primer ramal es alimentado con la primera porción 14 y el segundo ramal es alimentado con la segunda porción 15 del producto intermedio 13. El primer ramal sirve para la preparación de aldehído C₉, mientras que el segundo ramal está determinado para la preparación de C₅ o bien C₁₀.

Para la preparación de C₉ se requiere primeramente una oligomerización de las olefinas C₄ para dar olefinas C₈. Para ello, la primera porción 13 se somete a una oligomerización 17. Ésta tiene lugar en presencia de un catalizador sólido que contiene alúmina de sílice amorfa y al menos 15 % en peso de níquel. El contenido en níquel indicado se refiere a níquel elemental. Calculado como óxido de níquel, esto corresponde a aproximadamente 20 % en peso. Un catalizador adecuado y su preparación se dan a conocer en el documento US 2581228. La oligomerización tiene lugar ampliamente de forma adiabática, es decir, sin intercambio de calor con el entorno a través de un agente refrigerante externo. El calor de la reacción es expulsado con el producto oligomerizado 18.

El producto oligomerizado 18 es el producto de la oligomerización y contiene al menos olefinas con ocho átomos de carbono (dímeros del buteno), así como n-butano y/o isobutano, dado que estas sustancias se comportan de forma inerte en la oligomerización 17. Además, el producto oligomerizado contiene oligómeros superiores del buteno, por ejemplo, trímeros (olefinas C₁₂) y tetrámeros (olefinas C₁₆) del n-buteno.

Los butanos contenidos en el producto oligomerizado 18, así como butenos residuales que no han reaccionado, preferiblemente con una proporción menor que 10 % en peso, son separados entonces por la parte superior en una cuarta columna 19 y son aprovechados de nuevo como fracción de retorno 2 en la combinación de la mezcla de partida 1. De esta forma, los butanos acceden de nuevo a la deshidrogenación y se aprovechan allí de forma material.

Del fondo de la cuarta columna de destilación se retiran los hidrocarburos con más de cuatro átomos de carbono C₄₊ contenidos en el producto oligomerizado 18. Estas son casi exclusivamente olefinas. Éstas se dividen adicionalmente en una quinta columna de destilación 20 en las olefinas con ocho átomos de carbono C₈ y olefinas con más de ocho átomos de carbono C₈₊. Estas últimas son retiradas y expulsadas del fondo de la quinta columna de destilación 20.

Las olefinas con ocho átomos de carbono C₈, obtenidas en la parte superior de la quinta columna de destilación 20, se hacen reaccionar entonces, junto con gas de síntesis (sintegas, normalmente una mezcla 1:1 a base de hidrógeno y monóxido de carbono) en una primera hidroformilación 21, para dar aldehído con nueve átomos de carbono. Estas olefinas se encuentran en una primera mezcla de hidroformilación 22 que es retirada de la primera hidroformilación 21. Dado que en el caso de la hidroformilación se forman también productos secundarios C₉₊ de alto punto de ebullición y estos están contenidos en la primera mezcla de hidroformilación 22, la primera mezcla de hidroformilación 22 no tiene que ser tratada. El tratamiento tiene lugar en al menos una sexta columna de destilación 23. En su parte superior se obtiene una primera fracción objetivo C₉ que contiene el aldehído deseado con nueve átomos de carbono. Los compuestos de elevado punto de ebullición C₉₊ permanecen en el fondo de la sexta columna de destilación 23 y son expulsados.

Particularidades con respecto a la hidroformilación de C₈ y respecto a la subsiguiente separación del producto se pueden deducir del documento WO 2014/131623 A1.

La segunda porción 15 del producto intermedio 13 es sometida, sin embargo, a una segunda hidroformilación 24, en la que a partir del n-buteno contenido, se forman aldehídos con cinco átomos de carbono. Se obtiene una segunda mezcla de hidroformilación 25 en la que, junto a los pentanales deseados, también están contenidos productos secundarios C₅₊ de alto punto de ebullición.

5 En una séptima columna de destilación 26 tiene lugar la separación de una segunda fracción objetivo C₅ que contiene los aldehídos con cinco átomos de carbono procedentes de la segunda mezcla de hidroformilación 25. La séptima columna de destilación 26 está realizada aquí como columna de extracción lateral, y la segunda fracción objetivo C₅ es retirada de la extracción lateral. En la parte superior se retiran los butanos no pueden reaccionar en la hidroformilación 24 y se aprovecha de nuevo como fracción de retorno 2 durante la provisión de la mezcla de partida 1. Los compuestos de elevado punto de ebullición C₅₊ permanecen en el fondo de la séptima columna de destilación 26 y son expulsados. Los aldehídos C₅ pueden continuar siendo tratados a continuación todavía mediante condensación aldólica para dar aldehídos C₁₀ (no representado).

15 Particularidades con respecto a la hidroformilación de C₄ se pueden deducir del documento WO 2014/056732 A1. En él se encuentran también referencias cruzadas para la subsiguiente separación del producto y para la condensación aldólica.

20 La variante del procedimiento representada en la Figura 2 se diferencia de la variante base mostrada en la Figura 1 debido a que tiene lugar una deshidrogenación dedicada de C₃ y C₄. Para este fin, la primera zona de reacción 6 está orientada exclusivamente para la deshidrogenación de propano, para la deshidrogenación de alcanos C₄ está prevista una segunda zona de reacción 27. Las condiciones de funcionamiento que reinan en las zonas de reacción 6, 27, así como los catalizadores allí dispuestos son diferentes.

25 Con el fin de dividir la mezcla de partida 1 en las dos zonas de reacción, directamente detrás de la columna 4 para la separación de n-butano e isobutano está dispuesta una octava columna de destilación 28 que es alimentada con el producto de la parte superior de la columna 4 (es decir, mezcla de partida destilada). La octava columna de destilación 28 realiza una separación de propano/butano. El propano pasa por la parte superior a la primera zona de reacción 6 y el butano del fondo de la octava columna de destilación 28 pasa a la segunda zona de reacción 27.

Las mezclas de deshidrogenación retiradas en cada caso de las dos zonas de reacción 6, 27 se reúnen y se elaboran conjuntamente en la segunda columna de destilación 8.

30 La variante del proceso mostrada en la Figura 3 se diferencia de la realización base mostrada en la Figura 1 debido a que la fracción del fondo 5 rica en n-butano de la columna 4 es expulsada en parte para la separación de n-butano e isobutano y es conducida en parte a una deshidrogenación dedicada que tiene lugar en una segunda zona de reacción 27. Al igual que en el caso de la Figura 2, las dos mezclas de deshidrogenación se continúan tratando conjuntamente. Con respecto al proceso mostrado en la Figura 2, se renunció a una separación de propano/butano entre la columna 4 y la deshidrogenación 6, 27. Para ello, en la primera zona de reacción 6 tiene lugar una deshidrogenación mixta.

35 Una característica importante del proceso mostrado en la Figura 4 consiste en que junto a LPG o bien NGL se aprovecha todavía una segunda fuente de materia prima. En este caso, se trata de isobutano y/o n-butano que es aportado desde el exterior en una corriente 29. En este caso, se puede tratar de sustancias residuales de otra hidroformilación aquí no representada. Esta corriente es mezclada con LPG o bien NGL y el butano procedente de la fracción de retorno 2 hacia la mezcla de partida 1.

40 El proceso mostrado en la Figura 4 presenta tres deshidrogenaciones dedicadas: en la primera zona de reacción 6 se deshidrogena propano, en la segunda zona de reacción 27 se deshidrogena preferentemente isobutano y algo de n-butano y en la tercera zona de reacción 30 se deshidrogena esencialmente n-butano. Para la división de la mezcla de partida 1 a las tres zonas de reacción 6, 27, 30 se requieren dos columnas, a saber, una columna 4 para la separación de n-butano e isobutano, así como una octava columna de destilación 28 para la separación de propano/butano. Las mezclas de deshidrogenación se tratan conjuntamente.

45 Para el caso supuesto en la Figura 5 de que la mezcla de partida 1 contiene mucho isobutano (por ejemplo, debido a una correspondiente calidad del LPG o a un elevado contenido en isobutano en la corriente 29 procedente de la segunda fuente de materia prima) se aconseja separar por destilación, antes de la oligomerización 17, al menos una gran parte del isobutano, con el fin de aumentar la concentración de los n-butenos y aprovechar la cinética de la oligomerización con el fin de obtener elevados rendimientos en co-olefinas.

50 Para este fin, en la Figura 5 está prevista una novena columna de destilación 31 que separa el isobutano por la parte superior de la primera porción 13 del producto intermedio. Se conduce conjuntamente con la mezcla de partida 1 a la

zona de reacción 6 en donde tiene lugar la deshidrogenación. Se aconseja mezclar el isobutano solo detrás de la columna 4 con la mezcla de partida 1, de modo que no se deslice de manera innecesaria a través de la hidrogenación 3 y tenga que evaporarse de nuevo en la columna 4. Por lo demás, este diseño del proceso corresponde a la realización base mostrada en la Figura 1.

5 Lista de símbolos de referencia

	1	mezcla de partida
	2	fracción de retorno (con contenido en butano)
	3	hidrogenación
	4	columna para la separación de n-butano e isobutano
10	5	fracción del fondo
	6	zona de reacción
	7	mezcla de deshidrogenación
	8	segunda columna de destilación
	9	fracción de compuestos de bajo punto de ebullición
15	10	hidrogenación selectiva
	11	síntesis de MTBE
	12	tercera columna de destilación
	13	producto intermedio
	14	primera porción del producto intermedio
20	15	segunda porción del producto intermedio
	16	disociador
	17	oligomerización
	18	producto oligomerizado
	19	cuarta columna de destilación
25	20	quinta columna de destilación
	21	primera hidroformilación (de C ₈ a C ₉)
	22	primera mezcla de hidroformilación
	23	sexta columna de destilación
	24	segunda hidroformilación (de C ₄ a C ₅)
30	25	segunda mezcla de hidroformilación
	26	séptima columna de destilación
	27	segunda zona de reacción
	28	octava columna de destilación
	29	corriente que contiene n-butano e isobutano
35	30	tercera zona de reacción
	31	novena columna de destilación
	C ₄	fracción C ₄
	C ₄₊	hidrocarburos con más de cuatro átomos de C
	C ₅	aldehídos con cinco átomos de carbono (segunda fracción objetivo)
40	C ₅₊	compuestos de elevado punto de ebullición
	C ₈	olefinas con ocho átomos de carbono
	C ₈₊	olefinas con más de ocho átomos de carbono
	C ₉	aldehídos con nueve átomos de carbono (primera fracción objetivo)
	C ₉₊	compuestos de elevado punto de ebullición
45	MeOH	metanol
	MTBE	metil-terc.-butiléter
	Sintegas	gas de síntesis

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación flexible de aldehídos con cinco y nueve átomos de carbono, que presenta las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar una mezcla líquida, denominada LPG o bien NGL (siglas inglesas de gas licuado del petróleo o bien líquidos del gas natural) que comprende exactamente un componente principal elegido del grupo consistente en propano, isobutano y n-butano, así como al menos un componente secundario elegido del grupo consistente en propano, isobutano, n-butano, propeno, isobuteno y n-buteno, bajo la condición de que el componente principal elegido y el componente secundario elegido no sean idénticos y que la mezcla presente la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, incluyendo los valores límites:
- 10
- propano: 0 % en peso a 50 % en peso;
 - isobutano: 0 % en peso a 100 % en peso;
 - n-butano: 0 % en peso a 100 % en peso;
 - 15 • propeno: 0 % en peso a 3 % en peso;
 - isobuteno: 0 % en peso a 10 % en peso;
 - n-buteno: 0 % en peso a 15 % en peso;
 - suma de demás sustancias: 0 % en peso a 5 % en peso;
- b) combinación de una mezcla de partida utilizando el LPG o bien los NGL;
- 20 c) para el caso de que la mezcla de partida contenga más de 1,0 % en peso de hidrocarburos insaturados: reducción del contenido de hidrocarburos insaturados en la mezcla de partida a un valor por debajo de 1,0 % en peso, sometiendo la mezcla de partida a una hidrogenación;
- d) opcionalmente: reducción del contenido en n-butano de la mezcla de sustancias de partida mediante destilación de la mezcla de partida, obteniéndose una fracción del fondo con contenido en n-butano, en donde la porción de n-butano en la fracción del fondo con contenido en n-butano es mayor que la porción de n-butano en la mezcla de partida destilada;
- 25 e) deshidrogenación de la mezcla de partida, obteniéndose al menos una mezcla de deshidrogenación;
- f) obtención de una fracción C₄ a partir de la mezcla de deshidrogenación, presentando la fracción C₄ la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, que incluye los valores límites:
- 30
- 1,3-butadieno: 1 % en peso a 5 % en peso;
 - isobuteno: 20 % en peso a 50 % en peso;
 - n-buteno: 20 % en peso a 50 % en peso;
 - suma de isobutano y n-butano: 2 % en peso a 60 % en peso;
 - 35 • suma de demás sustancias: 0 % en peso a 1 % en peso;
- g) al menos separación parcial de 1,3-butadieno e isobuteno a partir de la fracción C₄, obteniéndose un producto intermedio que presenta la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, que incluye los valores límites:
- 40
- 1,3-butadieno: 0 % en peso a 500 ppm en peso;
 - isobuteno: 0 % en peso a 2 % en peso;
 - n-buteno: 30 % en peso a 55 % en peso;
 - suma de isobutano y n-butano: 45 % en peso a 70 % en peso;
 - suma de demás sustancias: 0 % en peso a 500 ppm en peso;
- 45 h) división del producto intermedio en una primera porción y en una segunda porción en un disociador;
- i) reducción opcional del contenido en isobutano de la primera porción del producto intermedio mediante destilación de la primera porción del producto intermedio, obteniéndose una fracción del fondo con contenido en isobutano, en donde la porción en isobutano en la fracción del fondo con contenido en isobutano es mayor que la porción en isobutano en la primera porción destilada del producto intermedio, y uso de la fracción del fondo con contenido en isobutano para aumentar el
- 50

- contenido en isobutano de la mezcla de partida, al añadir la fracción del fondo con contenido en isobutano a la mezcla de partida o se utiliza durante la combinación de la mezcla de partida;
- 5 j) someter a la primera porción del producto intermedio a una oligomerización en presencia de un catalizador sólido que contiene alúmina de sílice amorfa y al menos 15 % en peso de níquel, con lo cual se obtiene un producto oligomerizado que contiene olefinas con ocho átomos de carbono y butano,
- k) separación de butano del producto oligomerizado y uso del butano separado en la combinación de la mezcla de partida;
- 10 l) separación de olefinas con ocho átomos de carbono a partir del producto oligomerizado y sollicitación de las olefinas separadas con ocho átomos de carbono con gas de síntesis con el fin de llevar a cabo una primera hidroformilación, obteniéndose una primera mezcla de hidroformilación que contiene al menos aldehídos con nueve átomos de carbono;
- m) separación de una primera fracción objetivo que contiene aldehídos con nueve átomos de carbono a partir de la primera mezcla de hidroformilación;
- 15 n) sollicitación de la segunda porción del producto intermedio con gas de síntesis con el fin de llevar a cabo una segunda hidroformilación, obteniéndose una segunda mezcla de hidroformilación que contiene al menos aldehídos con cinco átomos de carbono, así como butano;
- o) separación de butano de la segunda mezcla de hidroformilación y uso del butano separado en la combinación de la mezcla de partida;
- 20 p) separación de una segunda fracción objetivo que contiene aldehídos con cinco átomos de carbono de la segunda mezcla de hidroformilación.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la división del producto intermedio en la primera porción y en la segunda porción tiene lugar teniendo en cuenta una demanda que varía en el tiempo de aldehído con nueve átomos de carbono y de aldehído con cinco átomos de carbono, de modo que la relación cuantitativa de la primera porción a la segunda porción se modifica con el tiempo análogamente a la modificación en el tiempo de la relación de la demanda de aldehído con nueve átomos de carbono a la demanda de aldehído con cinco átomos de carbono.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el producto oligomerizado contiene también olefinas con cuatro átomos de carbono que no han reaccionado, caracterizado por que las olefinas con cuatro átomos de carbono que no han reaccionado se separan del producto oligomerizado y se introducen en la oligomerización junto con producto intermedio de reciente aportación.

35 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la oligomerización se lleva a cabo en una zona de reacción, caracterizado por que más del 60 % hasta como máximo el 90 % del calor de la reacción que resulta en la oligomerización es evacuado de la zona de reacción con el producto oligomerizado (realización parcialmente adiabática de la reacción).

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la oligomerización se lleva a cabo en una zona de reacción, caracterizado por que más del 90 % hasta como máximo el 100 % del calor de la reacción que resulta en la oligomerización es evacuado de la zona de reacción con el producto oligomerizado (realización adiabática de la reacción).

40 6. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado por que el producto intermedio se obtiene debido a que la fracción C₄ se somete a una hidrogenación selectiva, con el fin de separar mediante hidrogenación, al menos en parte, 1,3-butadieno contenido en la fracción C₄.

45 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el producto intermedio se obtiene debido a que antes o después de realizar la hidrogenación selectiva, el isobuteno contenido en la fracción C₄ se hace reaccionar con un alcohol, al menos en parte, para dar un éter, y el éter formado en este caso se separa, al menos en parte, por destilación.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado por que en la combinación de la mezcla de partida se utiliza adicionalmente isobutano y/o n-butano, el cual no procede del LPG o bien de los NGL proporcionados ni del producto oligomerizado o de la segunda mezcla de la hidroformilación.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado por que la deshidrogenación tiene lugar al menos por tramos, sin la adición de un oxidante.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 9, en el que la deshidrogenación de la mezcla de partida tiene lugar en una zona de reacción, caracterizado por que los alcanos con tres y cuatro átomos de carbono contenidos en la mezcla de partida son deshidrogenados conjuntamente en la misma zona de reacción.

10 11. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que la deshidrogenación de la mezcla de partida tiene lugar en al menos dos zonas de reacción, en donde alcanos con tres átomos de carbono contenidos en la mezcla de partida son deshidrogenados en la primera zona de reacción y en donde alcanos con cuatro átomos de carbono contenidos en la mezcla de partida son deshidrogenados en la segunda zona de reacción.

15 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que el contenido en n-butano de la mezcla de partida se reduce mediante destilación de la mezcla de partida bajo la obtención de una fracción del fondo que contiene n-butano de tal manera que la porción de n-butano en la fracción del fondo que contiene n-butano es mayor que la porción de n-butano en la mezcla de partida destilada, caracterizado por que está prevista una zona de reacción adicional en la que no tiene lugar la deshidrogenación de la mezcla de partida destilada, mientras que, por el contrario, la fracción del fondo con contenido en n-butano es sometida a una deshidrogenación en la zona de reacción adicional.

20

13. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado por que la obtención de la fracción C₄ a partir de la mezcla de deshidrogenación o bien de las mezclas de deshidrogenación tiene lugar debido a que la mezcla de deshidrogenación o bien las mezclas de deshidrogenación son destiladas en común, quedando la fracción C₄ como compuestos de elevado punto de ebullición y obteniéndose al menos una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición.

25

14. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que el LPG (gas licuado del petróleo) proporcionado presenta la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, incluyendo los valores límites:

30	●	propano:	0 % en peso a 3 % en peso;
	●	isobutano:	20 % en peso a 80 % en peso;
	●	n-butano:	20 % en peso a 80 % en peso;
	●	propeno:	0 % en peso a 3 % en peso;
	●	isobuteno:	0 % en peso a 10 % en peso;
35	●	n-buteno:	0 % en peso a 15 % en peso;
	●	suma de demás sustancias:	0 % en peso a 5 % en peso.

15. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que el LPG (gas licuado del petróleo) proporcionado presenta la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, incluyendo los valores límites:

40	●	propano:	10 % en peso a 40 % en peso;
	●	isobutano:	15 % en peso a 85 % en peso;
	●	n-butano:	15 % en peso a 85 % en peso;
	●	propeno:	0 % en peso a 3 % en peso;
	●	isobuteno:	3 % en peso a 10 % en peso;
45	●	n-buteno:	2 % en peso a 15 % en peso;
	●	suma de demás sustancias:	0 % en peso a 5 % en peso.

16. Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que los NGL (líquidos del gas natural) proporcionados presentan la siguiente composición, que se completa hasta 100 % en peso, incluyendo los valores límites:

50	●	etano:	0 % en peso a 2 % en peso
	●	propano:	0 % en peso a 50 % en peso;
	●	isobutano:	0 % en peso a 100 % en peso;
	●	n-butano:	0 % en peso a 100 % en peso;
	●	propeno:	0 % en peso a 3 % en peso;
	●	isobuteno:	0 % en peso a 10 % en peso;

ES 2 759 481 T3

- n-buteno: 0 % en peso a 15 % en peso;
- pentano: 0 % en peso a 2 % en peso;
- suma de demás sustancias: 0 % en peso a 1 % en peso.

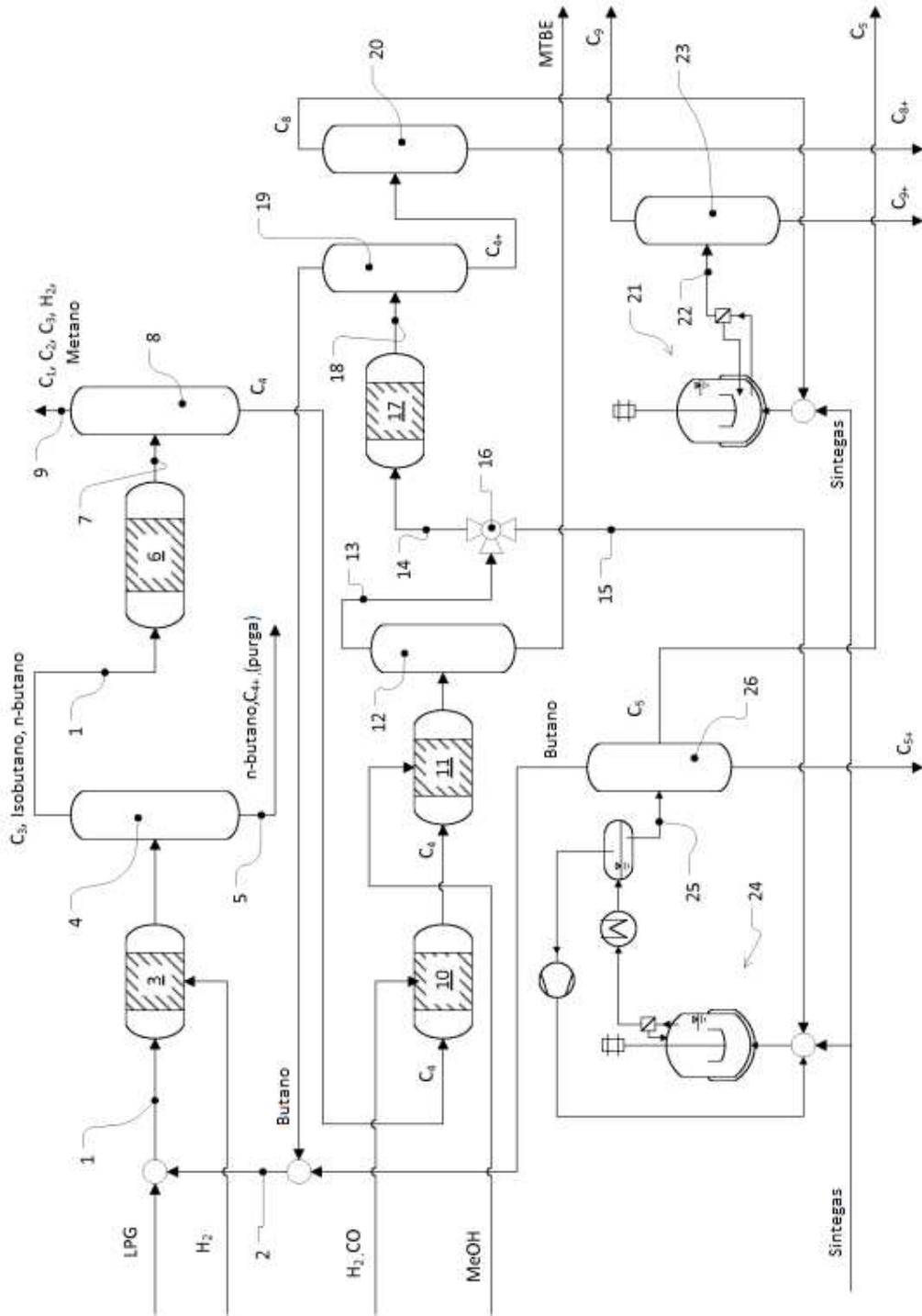


Fig. 1

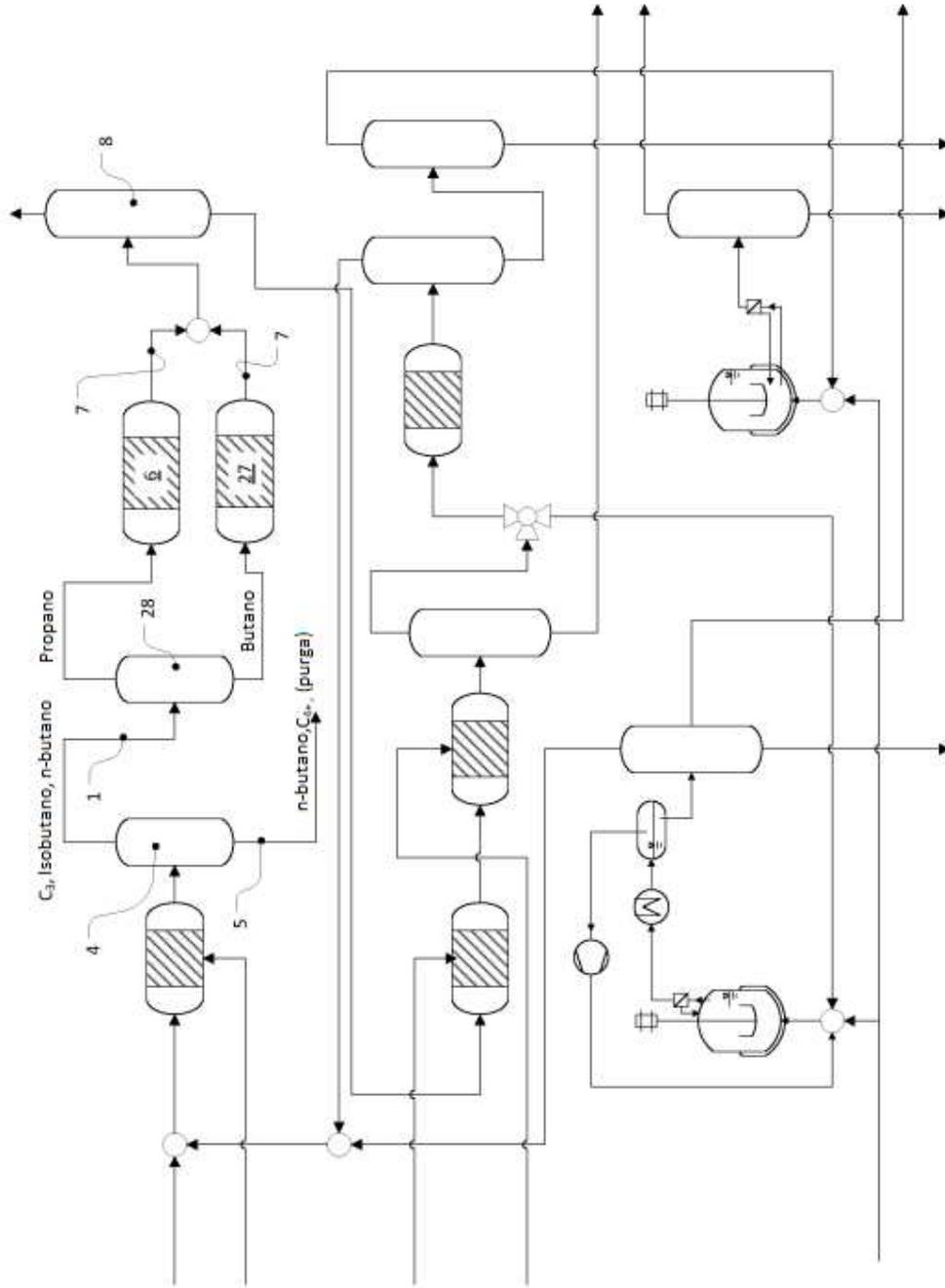


Fig. 2

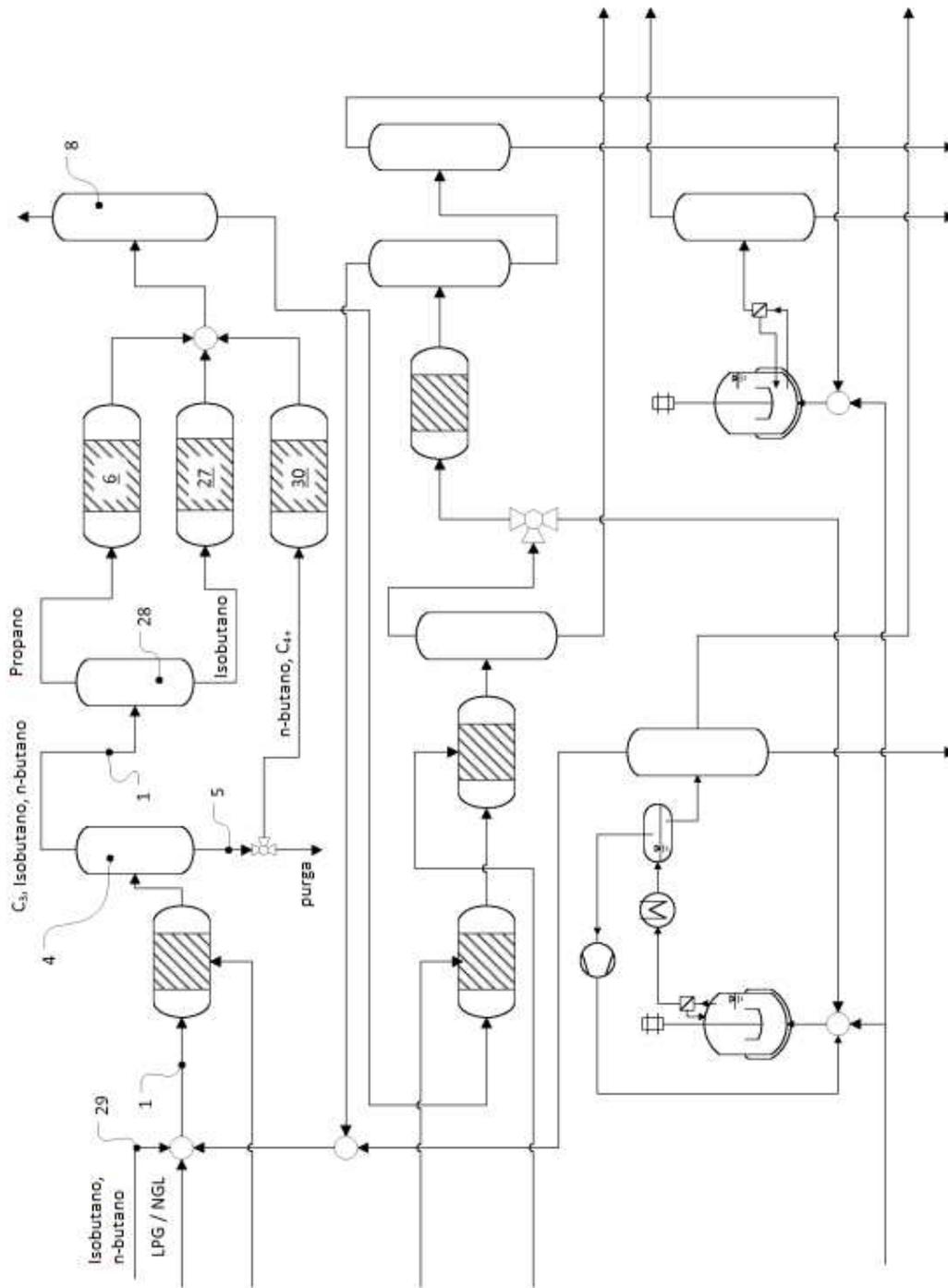


Fig. 4

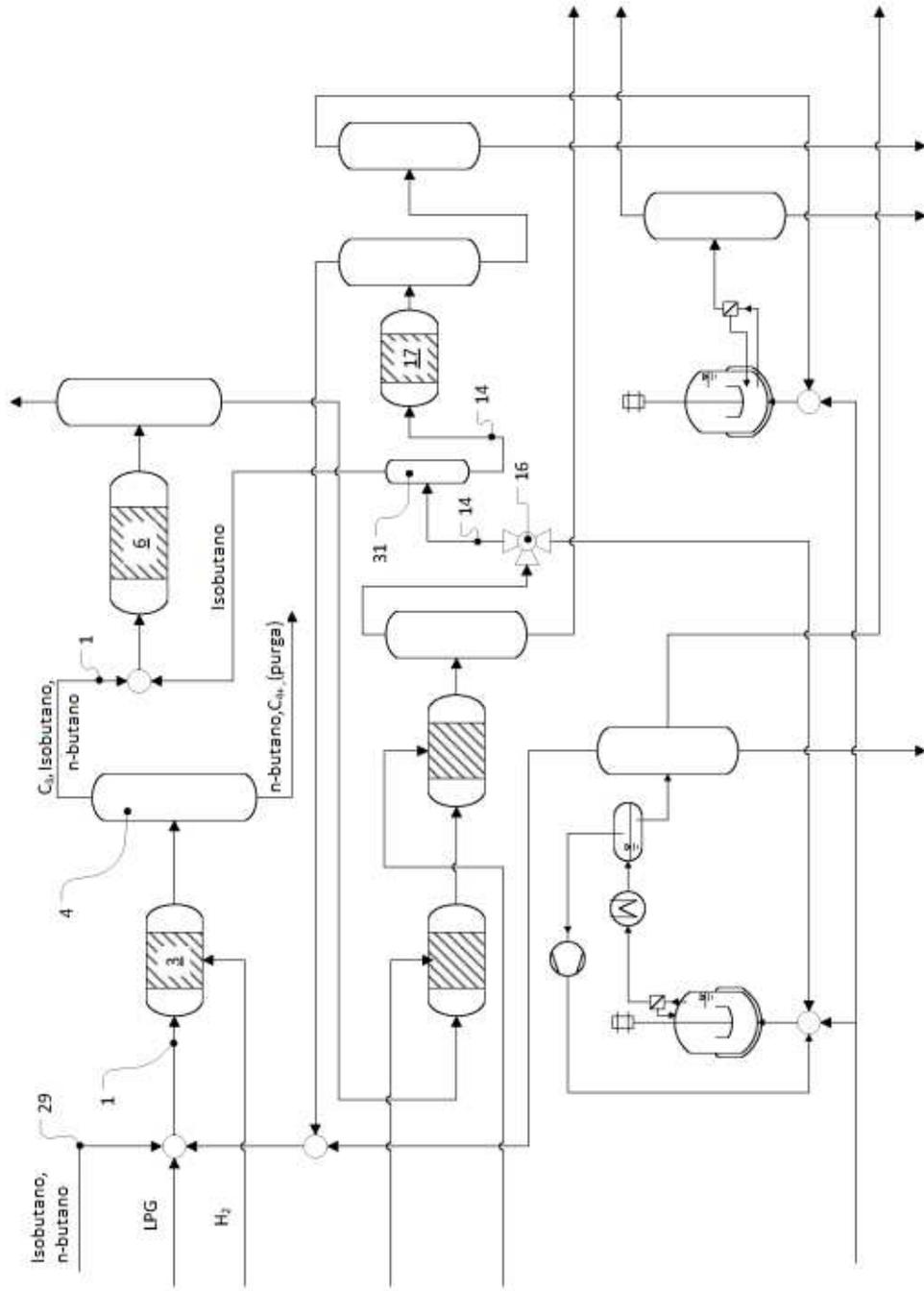


Fig. 5