



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 329**

(51) Int. Cl.:
C10G 45/32 (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01403076 .1**
(86) Fecha de presentación : **30.11.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1217060**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

(54) Título: **Procedimiento de tratamiento de butadieno y acetilenos que contienen hidrocarburos-C4 que comprenden etapas de destilación e hidrogenación selectiva.**

(30) Prioridad: **21.12.2000 FR 00 16726**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **Institut Français du Pétrole
1 & 4 avenue du Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

(72) Inventor/es: **Pinault, Mathieu;
Coupard, Vincent y
Boyer, Christophe**

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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 de tratamiento de butadieno y acetilenos que contienen hidrocarburos-C4 que comprenden etapas de destilación e hidrogenación selectiva.

La invención se relaciona con un procedimiento de tratamiento de una carga que lleva hidrocarburos con al menos 4 átomos de carbono por molécula, altamente insaturados. Se aplica, en particular, a la purificación de una fracción olefínica que contiene butadieno en su mayor parte, especialmente 1,3-butadieno, producto altamente valorable como materia prima de los elastómeros.

La técnica anterior es ilustrada por las solicitudes de patente WO-97 24413 y EP-A-0.273.900.

Esta fracción contiene también impurezas acetilénicas, vinilacetileno (VAC) y etilacetileno (ETAC), en una cantidad generalmente del 1 al 2%, que crean disfunciones en los procedimientos de polimerización debidas a la presencia de gomas que estos compuestos tienden a crear y que deben ser, pues, eliminadas.

Para eliminar los compuestos acetilénicos, es conocida su hidrogenación en presencia de un catalizador que contiene un metal noble del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, solo o con promotores, depositado sobre un soporte, tal como alúmina o sílice.

Es así que en los principales procedimientos de hidrogenación de los compuestos acetilénicos se forman oligómeros (principalmente dímeros y trímeros) en el reactor de hidrogenación que es necesario entonces separar del butadieno.

El reactor de hidrogenación puede estar instalado corriente arriba de la columna de desbutanización. En estas condiciones, la razón de composiciones acetilénicas con respecto a butadienos es muy baja en la carga y la hidrogenación electiva de estos compuestos es difícil de efectuar, conllevando pérdidas de butadieno relativamente elevadas.

Según otra variante de la técnica anterior, la carga que se ha de tratar puede ser introducida en un desbutanizador. Los compuestos C4 y acetilénicos son recuperados en cabeza del desbutanizador y luego hidrogenados en un reactor. El efluente de hidrogenación es destilado de nuevo en otra columna de destilación. La fracción C4 purificada es recuperada en cabeza de la columna de destilación, mientras que los oligómeros obtenidos en el fondo de dicha columna son recuperados. Ciertamente, los compuestos acetilénicos han sido concentrados en el desbutanizador, ya que los C5 han sido separados en el fondo, pero el procedimiento global necesita una columna suplementaria de destilación, lo que aumenta los costes de inversión y de funcionamiento. Además, la razón de acetilénicos a butadienos está inalterada con respecto a la variante anterior.

Además, la patente EE.UU. 5.866.734 describe un procedimiento de hidrogenación de una fracción C4 olefínica que contiene mayoritariamente butadieno y compuestos acetilénicos, para hidrogenar de manera sensiblemente total los compuestos con dobles enlaces múltiples y triples enlaces sin pérdida de hidrocarburos insaturados con un doble enlace, pudiendo tener lugar la reacción en una columna de destilación catalítica.

Uno de los objetos de la invención es remediar los inconvenientes de la técnica anterior.

Otro objeto es hidrogenar selectivamente los compuestos acetilénicos contenidos en una fracción C4 en presencia de hidrógeno sin por ello conllevar pérdidas de butadienos demasiado importantes y con un coste lo más bajo posible. Otro objeto es purificar una fracción muy rica en butadieno minimizando al mismo tiempo al máximo las pérdidas de butadieno ligadas a la destilación y a la hidrogenación de dicha fracción.

De modo preciso, la invención se relaciona con un procedimiento de tratamiento de una carga que lleva hidrocarburos con al menos 4 átomos de carbono por molécula, tal como se describe en la redacción de la reivindicación 1, llevando dicha carga compuestos diénicos y principalmente butadieno, así como compuestos acetilénicos en proporción menor, incluyendo dicho procedimiento una etapa de destilación de la carga introducida en una zona de destilación que comprende una zona de rectificación y una zona de agotamiento y al menos una etapa de hidrogenación de los compuestos acetilénicos en al menos una zona de hidrogenación con al menos un lecho catalítico en condiciones de hidrogenación apropiadas en presencia de un gas que contiene hidrógeno, caracterizándose el procedimiento por trasegar lateralmente en fase líquida una parte de la carga que circula en la zona de destilación enriquecida en compuestos acetilénicos, a la altura de un nivel de trasiego apropiado en la zona de destilación y en la zona de agotamiento, por realizar la etapa de hidrogenación en la zona de hidrogenación que es externa a la zona de destilación, por producir un efluente de hidrogenación empobrecido en compuestos acetilénicos y enriquecido en oligómeros y por reciclar dicho efluente de hidrogenación en la zona de rectificación, caracterizándose además el procedimiento por recuperar en cabeza de la zona de destilación una fracción C4 que lleva sensiblemente todo el butadieno y que está empobrecida en compuestos acetilénicos y en el fondo de la zona de destilación una fracción C5 enriquecida en oligómeros.

Se describen otras características opcionales de la invención en las redacciones de las reivindicaciones dependientes 2 a 10.

Por zona de rectificación, se entiende una zona situada por encima del nivel de alimentación de carga de la columna de destilación.

ES 2 269 329 T3

Por zona de agotamiento, se entiende una zona situada por debajo del nivel de alimentación de carga de la columna de destilación.

La carga puede ser un efluente de vapofraccionación que contiene mayoritariamente hidrocarburos de 4 a 5 átomos de carbono por molécula y preferiblemente una mayor parte de hidrocarburos de 4 átomos de carbono.

Esta carga según la invención puede contener al menos un 20% en peso de butadienos y preferiblemente al menos un 50% en peso en la fracción C4 sola. Además, contiene generalmente a lo sumo un 20% en peso de compuestos acetilénicos, ventajosamente a lo sumo un 5% y preferiblemente a lo sumo un 2,5% en peso.

Según una característica de la invención, el caudal de trasiego puede ser a lo sumo igual a dos veces el de la carga introducida en la columna, ventajosamente a lo sumo igual a 1,5 veces el de la columna. Es trasegando de la zona de agotamiento un caudal de fluido líquido sensiblemente igual al de la carga introducida en la columna que se obtienen los mejores resultados.

Según una característica particularmente ventajosa del procedimiento, la carga puede ser introducida a un nivel correspondiente sensiblemente al centro de la columna de destilación, el nivel de trasiego lateral está situado por debajo de dicho centro de la columna a una altura correspondiente a menos de cinco bandejas teóricas y se recicla el efluente de hidrogenación por encima del centro de la columna, a un nivel correspondiente a lo sumo a la altura de cinco primeras bandejas teóricas.

Se podrá determinar por medidas cromatográficas apropiadas la razón de las concentraciones de los compuestos acetilénicos con respecto al butadieno y trasegar lateralmente el fluido cuando esta razón, sobre la bandeja considerada de la columna, es sensiblemente más elevada y ventajosamente superior a la de la carga.

A nivel de la reinyección del producto de la reacción de hidrogenación, es ventajoso reinyectar este flujo lo más alto posible en la columna con respecto al nivel de trasiego con el fin de crear un reflujo interno en la columna y, por lo tanto, de aumentar su poder de separación.

El aumento de la temperatura ligado a la hidrogenación es, en general, bajo, ya que la cantidad de productos hidrogenados es muy baja. No obstante, puede ser ventajoso controlar la exotermicidad de la etapa de hidrogenación y la temperatura del efluente de hidrogenación corriente arriba del nivel de reciclaje en la zona de rectificación de la columna, tanto más cuanto que es preferible reintroducir el fluido en lo alto de la columna a una temperatura sensiblemente igual a la de la bandeja de reintroducción, de forma que no se perturbe la columna de destilación.

Las condiciones operativas de la columna de destilación son habitualmente las siguientes:

- Número de bandejas teóricas 40, preferiblemente 35-45.
- Presión absoluta 4-10 bares (1 bar = 10^5 Pa).
- Temperatura de cabeza: 45°C, preferiblemente 30°C a 50°C.
- Temperatura de fondo: 95°C, preferiblemente 90°C a 150°C.

Se opera, como norma general, el reactor de hidrogenación en las condiciones siguientes:

- Presión absoluta: 2 a 70 bares (1 bar = 10^5 Pa), preferiblemente 5 a 15 bares.
- Temperatura: 30 a 60°C, preferiblemente 35 a 45°C.
- Velocidad espacial 3 a 10 h^{-1} , preferiblemente 4 a 8 h^{-1} .

La velocidad espacial representa el volumen de catalizador dividido por el volumen líquido de carga fresca medido a 15°C.

- Razón H_2 /compuestos acetilénicos (mol/mol): 0,5-3, preferiblemente 1,0 a 1,1.
- Catalizador: ya sea níquel o una masa de captación que contiene cobre, ya sea un metal noble del grupo VIII, preferiblemente paladio, estabilizado por al menos un metal Au o Ag, por ejemplo de un 0,01 a un 1% en peso de metal con respecto al peso total del catalizador; dicha razón H_2 /compuestos acetilénicos será ajustada en función de las especificaciones requeridas para el efluente de cabeza de la columna de destilación.

La invención será mejor comprendida a la vista de la figura siguiente, que ilustra un modo de realización preferido de manera esquemática.

ES 2 269 329 T3

5 Se introduce una carga 1 hidrocarbonada que contiene una fracción C4 procedente de un vapofraccionador y que contiene un 50% aproximadamente de butadienos y un 1 a un 2% con respecto a la fracción C4 sola de compuestos acetilénicos en una columna 2 de destilación llamada desbutanizador. Al incluir esta columna aproximadamente 40 bandejas teóricas, la carga es introducida a nivel de la 20ª bandeja. En cabeza de columna se recupera por una conducción 3 la fracción C4 que contiene butadieno y aproximadamente 1.000 ppm de compuestos acetilénicos. Una parte de esta fracción es reintroducida después de la condensación 20 y de la separación 21, en forma de reflujo 5 en cabeza de columna, mientras que la otra parte es recuperada por una conducción 6 para un tratamiento ulterior, una extracción con solvente, por ejemplo.

10 A nivel de la 23ª bandeja de la columna, se trasiega lateralmente por una conducción 7 un fluido líquido cuya razón de las concentraciones de compuestos acetilénicos/butadieno es sensiblemente la más elevada de columna teniendo en cuenta la dilución de un factor 2 por el producto de la reacción, por ejemplo igual a 0,027 mol/mol.

15 Se introduce este fluido en al menos un reactor 8 de hidrogenación alimentado con hidrógeno por una conducción 9 en condiciones de presión parcial que corresponden sensiblemente a la estequiometría de la hidrogenación de los compuestos acetilénicos. Este reactor contiene un lecho fijo “downflow” (introducción por la parte alta del reactor de la carga líquida) de catalizador de hidrogenación, que puede ser paladio estabilizado por oro sobre un soporte de alúmina gamma. El efluente de hidrogenación es recogido por una conducción 10, enfriado en un intercambiador 11 y reciclado en la 4ª bandeja teórica, por ejemplo de la zona de rectificación de la columna, a una temperatura sensiblemente igual a la de esta 4ª bandeja.

20 Este efluente contiene especialmente los compuestos olefínicos presentes inicialmente en la carga, los butadienos que no han sido sensiblemente hidrogenados, así como los oligómeros producidos en la zona de hidrogenación. Estos compuestos oligoméricos que son productos pesados son recogidos en el fondo de la columna por una conducción 25 13, así como los hidrocarburos de 5 átomos de carbono por molécula de la carga. Una parte es utilizada para ser introducida en un rehervidor 14 y reciclada en la parte baja de la columna por una conducción 15.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

30 Ejemplo 1

Se introduce una carga C4 + C5 de vapofraccionación cuya composición está descrita en la tabla 1 en el dispositivo descrito según la figura, a su temperatura de ebullición.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 269 329 T3

TABLA 1

	Carga	C4	C5
		Fracción de cabeza	Fracción de fondo
Fase	Líquida	Líquida	Líquida
Porcentajes en masa			
PROPANO	0,01	0,01	0,00
PROPANODIENO	0,01	0,01	0,00
PROPINO	0,02	0,02	0,00
IBUTANO	0,27	0,38	0,00
ISOBUTENO	13,66	19,22	0,00
1-BUTENO	9,06	14,40	0,01
1,3-BUTADIENO	32,52	44,51	0,04
NBUTANO	3,53	4,96	0,01
TRANS-2-BUTENO	4,26	6,66	0,06
CIS-2-BUTENO	2,00	3,11	0,10
VAC	0,73	0,03	0,05
1-BUTINO (ETAC)	0,20	0,07	0,06
1,2-BUTADIENO	0,40	0,31	0,15
ISOPENTANO	1,67	0,44	4,68
2-METIL-1-BUTENO	3,21	0,73	9,27
ISOPRENO	9,52	1,86	28,23
PENTANO	3,33	0,62	9,96
TRANS-2-PENTENO	1,43	0,26	4,29
PENTADIENO	3,33	0,44	10,39
CICLOPENTADIENO	9,76	1,81	29,18
CICLOPENTENO	0,48	0,07	1,49
CICLOPENTANO	0,60	0,07	1,89
1,5-ETILCICLOHEXA- DIENO	-	0,00	0,10
1,2,3-TRIMETILINDE- NO	-	0,00	0,02

El nivel de alimentación de la carga en la columna, el nivel de trasiego lateral y el nivel de reciclaje del efluente hidrogenado son habitualmente seleccionados con el fin de obtener 1.000 ppm en peso de acetilénicos en la fracción C4, minimizando la pérdida de 1,3-butadieno. Esta carga es introducida a nivel de la 20ª bandeja teórica de la columna.

La columna tiene como fin separar la fracción C4 de los otros hidrocarburos.

ES 2 269 329 T3

Las condiciones operativas de la columna fueron fijadas lo más próximas posible a las de una columna industrial. Es decir:

Número de bandejas teóricas: 40 (50 a 60 bandejas reales).

Presión de servicio: 5 bares abs en cabeza, 5,3 bares abs en fondo.

Temperatura de servicio: 45°C en cabeza, 95°C en fondo.

Las especificaciones de la columna son las siguientes:

- Tasa de reflujo másico líquido/destilado = 1,2.

- Contenido en C4 en la fracción C5: 0,5%.

Alimentación al punto de ebullición (56°C), Presión = 6 bares abs, caudal = 30 T/h.

Se trasiega lateralmente a nivel de la 23ª bandeja teórica un efluente líquido cuya proporción de compuestos acetilénicos/butadienos es igual a 0,027 mol/mol. El caudal de trasiego es igual al caudal de la carga.

Este efluente es introducido en el reactor de hidrogenación catalítica, que se opera en las condiciones siguientes, en presencia de hidrógeno:

Presión absoluta: 5 bares.

Temperatura: 40°C en la entrada.

Velocidad espacial: 4 h⁻¹.

Caudal de hidrógeno: 30 kg/h.

Catalizador = Paladio 2.000 ppm.

LD 277® Procatalyse = Oro 800 ppm.

El efluente de hidrogenación es reciclado en la zona de rectificación de la columna a nivel de la 4ª bandeja teórica. Los hidrocarburos C5, así como los oligómeros producidos en la reacción de hidrogenación, van a recuperarse en su mayor parte en el fondo de la columna.

En cabeza de columna, se recuperan los hidrocarburos C4 cuya composición está dada en la tabla 1 (fracción de cabeza), mientras que, en fondo de columna, se recupera una fracción C5 que contiene oligómeros.

Tasa de conversión: la tasa de conversión de un producto representa la cantidad de producto (en masa) que ha desaparecido.

Ej.: Tasa de conversión del VAC = 0,95:

$$1 - (\text{Masa de VAC})_{\text{salida en cabeza de columna}} / (\text{Masa de VAC})_{\text{entrada}} = 0,95$$

Es la tasa de conversión observada.

Pérdidas de butadieno: las pérdidas de butadieno representan la cantidad de butadieno que no se recupera en cabeza de columna, es decir, el butadieno que se hidrogena en buteno a nivel del reactor más el butadieno que se pierde en el fondo del desbutanizador en la fracción C5.

Las pérdidas de 1,3-butadieno, el isómero de interés comercial, son del 2,7%, mientras que el contenido en compuestos acetilénicos en la fracción de cabeza es de 1.000 ppm, lo que corresponde a una tasa de conversión del compuesto vinilacetileno de 0,95.

Ejemplo 2

(Comparativo)

Se retoma el ejemplo 1 en condiciones idénticas, pero en lugar de trasegar parcialmente un efluente de la columna, de la zona de agotamiento hacia la zona de rectificación, se le trasiega de la zona de rectificación (10ª bandeja) y se recicla el efluente en la zona de rectificación (7ª bandeja). Se fija el caudal de trasiego a 20 T/h y la tasa de conversión del VAC a 0,9.

ES 2 269 329 T3

En esta configuración, el contenido en compuestos acetilénicos en la fracción C4 recogida en cabeza es de aproximadamente 3.000 ppm y las pérdidas de butadieno son de aproximadamente el 2%.

Ejemplo 3

(Comparativo)

Se retoma el ejemplo 1 en condiciones idénticas, pero en lugar de trasegar parcialmente un efluente de la columna, de la zona de agotamiento hacia la zona de rectificación, se le trasiega de la zona de agotamiento (35ª bandeja) y se le recicla tras hidrogenación a la 32ª bandeja, en la zona de agotamiento.

Siendo muy bajo el contenido en butadieno a la entrada del reactor de hidrogenación (inferior al 1%), las pérdidas son, pues, insignificantes.

Por el contrario, el contenido en compuestos acetilénicos en cabeza de columna es muy elevado (superior a 8.000 ppm). Todos los compuestos acetilénicos que entran en la columna a nivel de la alimentación (20ª bandeja) y que salen de la zona de cabeza no son hidrogenados por dicho dispositivo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de una carga que lleva hidrocarburos con al menos 4 átomos de carbono por molécula, llevando dicha carga compuestos diénicos y principalmente butadieno, así como compuestos acetilénicos en proporción menor, incluyendo dicho procedimiento una etapa de destilación de la carga introducida en una zona de destilación que comprende una zona de rectificación y una zona de agotamiento y al menos una etapa de hidrogenación de los compuestos acetilénicos en al menos una zona de hidrogenación con al menos un lecho catalítico en condiciones de hidrogenación apropiadas en presencia de un gas que contiene hidrógeno, siendo el procedimiento tal que se trasiega lateralmente en fase líquida una parte de la carga que circula en la zona de destilación enriquecida en compuestos acetilénicos, a la altura de un nivel de trasiego apropiado en la zona de destilación, se realiza la etapa de hidrogenación en la zona de hidrogenación que es externa a la zona de destilación, se produce un efluente de hidrogenación empobrecido en compuestos acetilénicos y se recicla dicho efluente de hidrogenación en la zona de rectificación, **caracterizándose** el procedimiento por el hecho de que dicho nivel de trasiego apropiado está situado en la zona de agotamiento y **caracterizándose** además por el hecho de que el efluente de hidrogenación está enriquecido en oligómeros y por recuperar en cabeza de la zona de destilación una fracción C4 que lleva sensiblemente todo el butadieno y que está empobrecida en compuestos acetilénicos y en fondo de la zona de destilación una fracción C5 enriquecida en oligómeros.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la carga es un efluente de vapofraccionación que contiene en su mayor parte hidrocarburos de 4 a 5 átomos de carbono por molécula y preferiblemente una mayor parte de hidrocarburos de 4 átomos de carbono.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, donde el contenido en butadienos en la carga es al menos igual al 20% en peso y preferiblemente igual al 50% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la carga contiene a lo sumo un 20% en peso de compuestos acetilénicos, ventajosamente a lo sumo un 5% y preferiblemente a lo sumo un 2,5%.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el caudal de trasiego es a lo sumo igual a dos veces el de la carga, ventajosamente a lo sumo igual a una vez y media el caudal de la carga y preferiblemente sensiblemente igual al de la carga introducida en la zona de destilación.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la carga es introducida a un nivel correspondiente sensiblemente al centro de la columna de destilación, el nivel de trasiego lateral está situado por debajo de dicho centro de la columna a una altura correspondiente a menos de cinco bandejas teóricas y se recicla el efluente de hidrogenación por encima del centro de la columna, a un nivel correspondiente a lo sumo a la altura de las cinco primeras bandejas teóricas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la razón de las concentraciones de compuestos acetilénicos/butadienos a nivel del trasiego lateral es sensiblemente la más elevada.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde las condiciones operativas de la zona de destilación son las siguientes:
 - Número de bandejas teóricas 40, preferiblemente 35-45.
 - Presión absoluta 4-10 bares, preferiblemente 5 bares.
 - Temperatura de cabeza: 45°C, preferiblemente 30°C a 50°C.
 - Temperatura de fondo: 95°C, preferiblemente 90°C a 150°C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde las condiciones operativas en la zona de hidrogenación son las siguientes:
 - Presión absoluta: 2 a 70 bares, preferiblemente 5 a 15 bares.
 - Temperatura: 30 a 60°C, preferiblemente 35 a 45°C.
 - Velocidad espacial 3 a 10 h⁻¹, preferiblemente 4 a 8 h⁻¹.
 - Razón H₂/compuestos acetilénicos (mol/mol): 0,5-3, preferiblemente 1,0 a 1,1.
 - Catalizador: metal noble del grupo VIII, preferiblemente paladio; 0,01 a 1% en peso estabilizado por al menos un metal del grupo formado por Au, Ag y Sn.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde se controla la temperatura del efluente de hidrogenación corriente arriba del nivel de reciclaje en la zona de rectificación de la columna de destilación.

