

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0609364-7 A2**



(22) Data de Depósito: 14/04/2006
(43) Data da Publicação: 30/03/2010
(RPI 2047)

(51) *Int.Cl.*:
C07C 5/25 (2010.01)
C07C 6/04 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE LIGAÇÃO DUPLA DE BUTENOS**

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2005 US 11/107,649

(73) Titular(es): ABB LUMMUS GLOBAL INC.

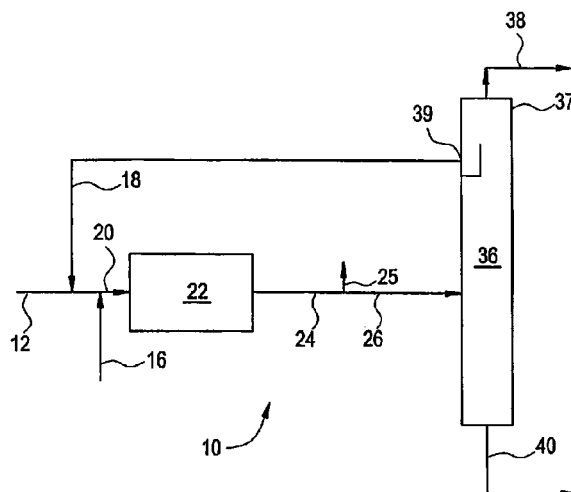
(72) Inventor(es): HASSAN KALEEM, ROBERT J. GARTSIDE, THOMAS P. SKOURLIS

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006014123 de 14/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/132706 de 14/12/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE LIGAÇÃO DUPLA DE BUTENOS. A presente invenção refere-se a um processo para conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente contendo compostos de C4 incluindo 1-buteno e 2-buteno. O processo envolve mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação, hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção de 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização, passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento, para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno, retirada de uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em uma localização acima do ponto de alimentação onde a razão em peso de 1-buteno em 2-buteno é alta e combinação da corrente de reciclo com pelo menos uma dentre a corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização. Também é revelado um aparelho correspondente.





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE LIGAÇÃO DUPLA DE BUTENOS**".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à hidroisomerização de ligação dupla de olefinas C4.

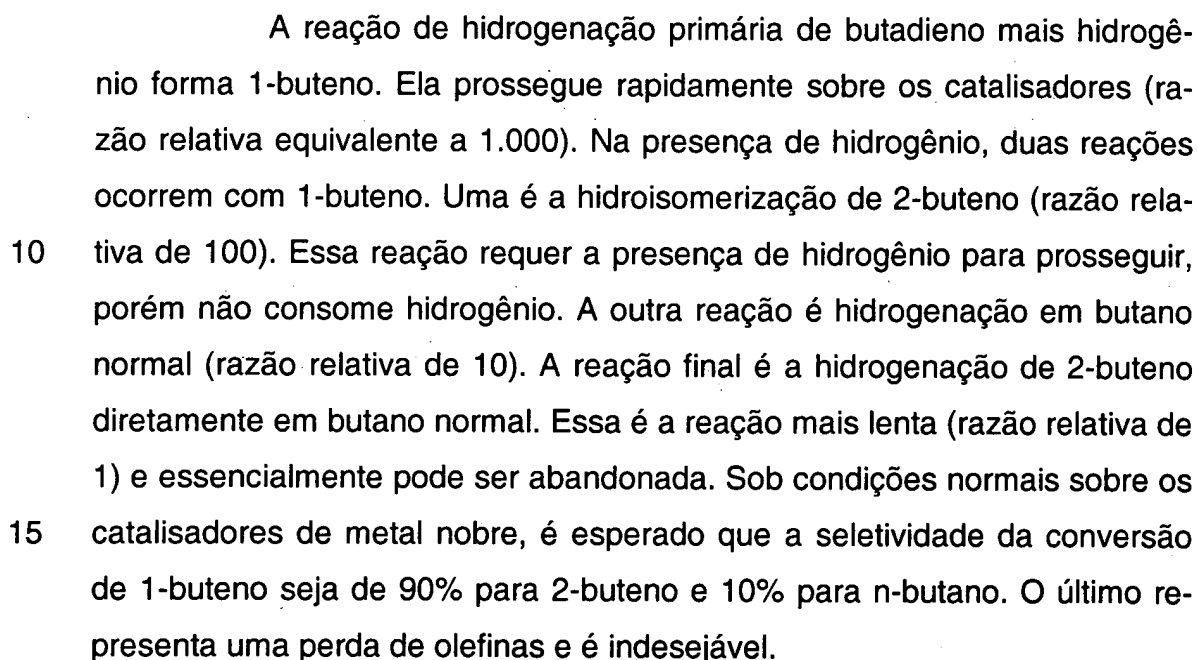
HISTÓRICO DA INVENÇÃO

Em muitos processos é desejável a obtenção da isomerização de ligações duplas dentro de uma dada molécula. A isomerização de ligação dupla é o movimento da posição da ligação dupla dentro de uma molécula sem alteração da estrutura da molécula. Isso é diferente da isomerização em esqueleto, onde a estrutura muda (mais tipicamente representando a interal-
10 teração entre a forma iso e a forma normal). A isomerização em esqueleto prossegue por um mecanismo completamente diferente daquele da isomeri-
zação de ligação dupla. A isomerização em esqueleto ocorre tipicamente
15 empregando um catalisador ácido promovido.

Existem dois tipos básicos de isomerização de ligação dupla, a saber, hidroisomerização e não hidroisomerização. A primeira emprega pe-
quenas quantidades de hidrogênio sobre catalisadores de metal nobre (tais como, Pt ou Pd) e ocorre em temperaturas moderadas, enquanto a última é
20 isenta de hidrogênio e emprega tipicamente catalisadores de óxido de metal básico em temperaturas mais altas.

A hidroisomerização de ligação dupla em temperaturas modera-
das é a mais usada para maximizar a olefina interior (2-butenos, por exemplo, em oposição a 1-butenos) uma vez que o equilíbrio termodinâmico favorece a
25 olefina interior em temperaturas mais baixas. Essa tecnologia é empregada quando existe uma reação que favorece a olefina interior em relação à alfa olefina. A etilenólise de 2-butenos para fabricar propileno é uma tal reação. A
reação de etilenólise (metátese) é 2-butenos + etileno $\rightarrow$ 2 propilenos. Etileno e 1-butenos não reagem. Quando em uma mistura de olefinas C4 normais, 2-
30 butenos puder se maximizado, então a reação em propileno será maximizada.

É bem sabido que as reações de hidroisomerização de ligação dupla ocorrem simultaneamente com as reações de hidrogenação. Em mui-



As reações de hidroisomerização e hidrogenação são conhecidas por serem realizadas em reatores de leito fixo. A Patente US número 3.531.545 descreve um processo e método para isomerização de ligação dupla consistindo na mistura de uma corrente de hidrocarboneto contendo 1-olefinas e pelo menos um composto contendo enxofre com hidrogênio, aquecimento da corrente de hidrocarboneto/hidrogênio misturados em temperaturas de reação, contatando a corrente com um catalisador de metal nobre e então recuperando as 2-olefinas como um produto. O processo descrito nessa patente utiliza enxofre como um aditivo para reduzir a tendência a hidrogenação do catalisador e assim aumentar a hidroisomerização. Enxofre mostrou estar presente tanto na alimentação, adicionado à alimentação ou

adicionado à corrente de hidrogênio.

É conhecido o emprego de uma torre de fracionamento de hidrocarboneto em combinação com um reator de hidrogenação de leito fixo. Na Patente US número 6.072.091, é usada uma coluna de destilação em combinação com pelo menos uma zona de reação de hidrogenação. A zona de reação de hidrogenação está associada à seção de retificação da coluna de destilação. Mais especificamente, os hidrocarbonetos são removidos da seção de retificação da coluna para hidrogenar pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos acetilênicos e diolefínicos contidos lá. O efluente da zona de reação é então reintroduzido na seção de retificação da coluna de destilação.

É conhecida a realização de uma reação de hidroisomerização dentro de uma torre de destilação catalítica. Na Patente US número 5.087.780 (Arganbright), é descrito um processo para isomerização de butenos em uma corrente de hidrocarboneto C4 mista. Uma corrente contendo 1-buteno, 2-buteno e pequenas quantidades de butadieno é alimentada a uma torre de destilação catalítica contendo um catalisador de Pd. Uma pequena quantidade de hidrogênio é também alimentada à torre. O 1-buteno, estando entre os mais voláteis dos C4s, tem movimento ascendente, enquanto 2-buteno, sendo menos volátil, tende a um movimento descendente na torre. O catalisador está localizado na zona com concentrações maiores de 2-buteno e ocorre a hidroisomerização de 2-buteno em 1-buteno. 2-buteno residual na parte inferior pode ser reciclado para a torre. Se isobutileno for parte de uma mistura de alimentação, ele também terá movimento ascendente com o 1-buteno.

Na Patente US número 6.242.661 é revelado um processo para separação de isobutileno dos butenos normais. Esse processo também emprega um processo de destilação catalítica incorporando a reação de hidroisomerização. Uma mistura de butenos normais e isobutilenos é alimentada à torre, juntamente com uma quantidade pequena de hidrogênio. A torre contém um catalisador de Pd localizado dentro das estruturas de destilação dentro da torre. Nesse processo, o catalisador está localizado na seção superior

da torre em múltiplos leitos catalíticos. Conforme o fracionamento ocorre, o isobutileno tem movimento ascendente. 1-Buteno (também um componente volátil) tende a mover com isobutileno. Uma vez que o sistema não emprega um catalisador de isomerização em esqueleto, o isobutileno tem movimento não afetado através da torre. Contudo, a hidroisomerização ocorre nas regiões de 1-buteno alto e 1-buteno é convertido em 2-buteno. Esse 2-buteno é menos volátil e tem movimento ascendente em relação a torre. Desse modo, isobutileno relativamente puro é obtido na parte superior, uma vez que 1-buteno é reagido e tem movimento ascendente como o 2-buteno.

10 Todos os processos acima produzem uma corrente que é concentrada em 2-buteno. Na reação de etilenólise (metátese) de 2-buteno para formar propileno, sabe-se que o isobutileno não é um componente de alimentação desejado. Isobutileno e etileno não reagirão. Isobutileno e 2-buteno reagirão para formar propileno e 2-metil-2-buteno. Essa reação possui um efeito negativo na seletividade de propileno da reação de etilenólise e não é desejável. Assim, na maioria dos casos, é preferível remover o isobutileno de uma corrente de 2-buteno antes da reação com etileno.

 É conhecido o emprego de um desisobutilenizador de destilação catalítica (CD-DelB) para preparar uma corrente de 2-buteno para um reator de metátese (etilenólise). De modo semelhante à Patente US número 6.242.661 referida acima, um CD-DelB removerá isobutileno na parte superior enquanto maximizando o fluxo de 2-buteno fora da parte inferior, conforme o 1-buteno é hidromerizado para formar 2-buteno. A torre conterá, tipicamente, estruturas alternadas de catalisador e fracionamento acima do ponto de alimentação e estruturas de fracionamento abaixo do ponto de alimentação. De modo geral, existem cerca de quatro seções catalíticas na torre. Hidrogênio é adicionado abaixo do ponto de alimentação, a fim de que esteja suficientemente disperso, quando alcançar o ponto de alimentação.

 O CD-DelB nesse emprego realiza duas funções. Ela hidroisomeriza o 1-buteno em 2-buteno para aperfeiçoar a recuperação de 2-buteno e maximizar a produção de propileno e também hidrogena as pequenas quantidades restantes de butadieno após a hidrogenação seletiva, de modo

a reduzir o teor de butadieno, que é um veneno para o catalisador de metátese. Em uma torre CD-DelB, o isobutano e isobutileno são os componentes mais voláteis e tendem a ascender na torre. O 2-butenos e o n-butano são os menos voláteis e tendem a descender. O 1-butenos e butadieno possuem volatilidade intermediária e ascenderão ou descenderão dependendo da operação da torre. Se a torre for projetada de modo que o 1-butenos ascenda, ele entrará em contato a seção catalítica e será hidroisomerizado em 2-butenos ao limite do equilíbrio de 1-butenos/2-butenos na torre. O 2-butenos formado da hidroisomerização de 1-butenos tende a mover descendente e o 1-butenos remanescente continua a mover ascendente. As seções de fracionamento da torre separam 2-butenos de 1-butenos.

O butadieno que entra no CD-DelB é ligeiramente menos volátil que 1-butenos. Alguns butenos tem movimento ascendente onde ele é hidrogenado sobre o catalisador. O produto primário da hidrogenação é 1-butenos. Contudo, uma porção do butadieno que tem movimento ascendente é "completamente" hidrogenada em n-butano. Isto constitui em uma perda de n-butenos e assim uma perda de alimentação para uma unidade de metátese. Uma parte do butadieno tem movimento descendente com o produto primário 2-butenos. Esse butadieno não é reagido, uma vez que ele não entra em contato com o catalisador. O butadieno pode estar presente em níveis não mais que muito baixos nas partes inferiores, se o 2-butadieno for alimentado a uma unidade de metátese.

A Patente US número 6.420.619 é dirigida a um processo onde são empregadas ambas uma unidade de destilação catalítica-hidrogenação de "extremidade traseira" e uma torre desisobutilizadora de destilação catalítica. Esse conceito substitui as unidades de hidrogenação seletivas de leito fixo, normalmente associadas aos sistemas de fracionamento da planta de etileno. Existem unidades de leito fixo tipicamente separadas para as frações de C₃, C₄ e C₅ para remover os acetilênicos e diolefinas em níveis inferiores antes do processamento adicional. O sistema da Patente US número 6.420.619 emprega uma carga de alimentação de hidrocarboneto C₃ a C₆ de um craqueador a vapor ou unidade FCC. Na seção CDHydro de "extre-

midade traseira", as torres de destilação catalíticas são empregadas para hidrogenar acetilênicos e diolefinas na corrente incluindo butadieno, metil acetileno e propadieno e produzem uma corrente de produto de propileno. As partes inferiores da torre produzem uma corrente C_4+ que é então enviada a um sistema de fracionamento que inclui um desbutanizador. A corrente da parte superior de C_4 de um desbutanizador é direcionada para um CD-DelB onde ocorre a hidroisomerização. Além da alimentação de C_4 ao desbutanizador, existe um reciclo C_{5+} do sistema de fracionamento a jusante seguindo a unidade de metátese.

Três vantagens do sistema revelado na Patente US número 6.420.619 são:

1. reciclo da corrente C_{5+} a partir da unidade de metátese permite uma conversão de reciclo maior de butenos, uma vez que o sistema convencional emprega um arrasto lateral de C_4 do despropilenizador que se destinada ao reciclo de 2-buteno não convertido de volta para o reator de metátese,

2. a remoção das partes pesadas impede a formação na corrente de reciclo, e

3. um catalisador pode ser empregado no desbutanizador podendo também ser usado para remover seletivamente quaisquer traços de butadieno.

Uma desvantagem de um sistema CD-DelB convencional é que grandes quantidades de catalisador devem ser usadas. Outra desvantagem, conforme indicado cima, é que a fim de saturar o butadieno, a torre de fracionamento deve ser projetada para impulsionar o butadieno para acima sobre o catalisador. Isso resulta em uma torre grande e cara, com refluxo muito alto. Uma terceira desvantagem é que, quando a parte inferior da torre for usada como uma corrente de alimentação para a unidade de metátese, será preciso que a quantidade de isobutileno na parte inferior seja pequena, pelo que, resultando em custos de operação muito altos para reebulição e condensação.

Uma alternativa ao CD-DelB para obtenção de uma corrente de

alimentação de 2-butenos é um sistema que emprega uma unidade de hidroisomerização de leito fixo à montante de uma unidade de hidrogenação seletiva. A unidade de hidrogenação seletiva primeiro remove o butadieno para abaixar os níveis. Então a corrente de alimentação de C4 efluente é alimentada ao segundo reator de leito fixo e hidrogênio é introduzido. Na unidade de leito fixo o 1-butenos na corrente hidroisomeriza em 2-butenos e a pequena quantidade de butadieno que permanece reage. O efluente então vai para a torre de fracionamento convencional onde o isobutileno e o isobutano são separados na parte superior e o 2-butenos segue para a parte inferior onde entra em um tambor de desengajamento onde qualquer excesso de hidrogênio é ventilado. O restante da parte inferior é usado para a unidade de metátese. Esse processo requer menos catalisador que a unidade CD-DelB em razão das forças de acionamento maiores para o leito fixo. A torre de fracionamento pode ser projetada para permitir que mais isobutileno passe para os efluentes da parte inferior, assim economizando na operação e no capital, uma vez que uma torre menor pode ser usada. A desvantagem do sistema de leito fixo é que a quantidade de n-butenos recuperados é ligeiramente inferior em relação ao uso de CD-DelB.

A Patente US número 6.686.510 se refere à produção de isobutileno e propileno de alta pureza a partir de frações de hidrocarboneto possuindo quatro átomos de carbono. O processo revelado nesse documento compreende três estágios sucessivos, a saber: 1) a hidrogenação seletiva de butadieno com isomerização de 1-butenos em 2-butenos até o equilíbrio termodinâmico; 2) a separação por destilação em uma fração superior contendo isobutileno e uma fração inferior contendo 2-butenos e butano, e 3) a metátese da fração de 2-butenos com etileno para produzir propileno.

Assim, vários sistemas são conhecidos para preparação de correntes de 2-butenos para uso como correntes de alimentação para uma unidade de metátese. Seria útil o desenvolvimento de um método e aparelho para a hidroisomerização seletiva de 1-butenos em 2-butenos que possui eficiência aperfeiçoada em relação aos sistemas conhecidos anteriormente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É provido um processo para hidroisomerização de ligação dupla para aumento da seletividade de 2-buteno sobre 1-buteno. O processo aumenta o rendimento de 2-butenos de uma dada corrente de alimentação de C4 e produz uma corrente de 2-buteno contendo uma concentração menor de butadieno, pelo que resultando em menos fuligem do catalisador a montante durante um processo subsequente, tal como metátese.

A invenção em uma forma preferida é um processo para a conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente de C4 contendo 1-buteno e 2-buteno, compreendendo mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação, hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção de 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização, passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno, retirando uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em um local acima do ponto de alimentação, onde a razão em peso de 1-buteno para 2-buteno é alta e combinando a corrente de reciclo com pelo menos uma da corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização. A retirada preferivelmente aconteceria em uma elevação na coluna, na qual a concentração de 1-buteno estaria a um máximo, se a etapa de retirada a corrente de reciclo fosse eliminada.

Em uma concretização preferida, a corrente de alimentação compreende adicionalmente butadieno e o método adicional compreende hidrogenação da corrente de alimentação a montante do reator de hidroisomerização para reduzir o teor de butadieno da corrente de C4 para não mais que cerca 1% em peso. A corrente de reciclo é preferivelmente misturada com a corrente de alimentação após a corrente de alimentação ter sido hidrogenada.

Em outra forma, o processo compreende, adicionalmente, mistura da corrente da parte inferior com um reagente de metátese apropriado

para formar uma corrente de alimentação de metátese e alimentando a corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reagindo 2-buteno com o reagente de metátese para formar um produto de metátese. Geralmente, o reagente de metátese compreende etileno e o produto de metátese compreende propileno.

Algumas vezes, a corrente de alimentação inclui adicionalmente C5 e/ou componentes mais pesados e o método compreende adicionalmente, remoção de C5 e/ou componente mais pesados do efluente de hidroisomerização antes do fracionamento. Em alguns casos, a corrente da parte inferior ou a corrente de alimentação de metátese é purificada antes da corrente de alimentação de metátese ser remetida ao reator de metátese.

Em uma concretização, uma segunda corrente de hidrogênio é alimentada ao reator de hidroisomerização em uma localização a jusante do ponto de alimentação da primeira corrente de hidrogênio. Em alguns casos, uma terceira corrente de hidrogênio é alimentada à coluna de fracionamento em um local a jusante do ponto de alimentação da segunda corrente de hidrogênio. Um, duas ou todas as três correntes de hidrogênio podem opcional e adicionalmente conter monóxido de carbono.

Em outra forma, o método compreende, adicionalmente, a etapa de separação do produto de metátese dos componentes mais pesados para formar uma corrente de componente pesada e combinação da corrente de componente pesada com o efluente de hidroisomerização.

De modo geral, a corrente a montante e a corrente a jusante contêm, cada uma, pequenas quantidades de 1-buteno. Em alguns casos, a razão de fluxo de 1-buteno na corrente a montante é maior que a razão de fluxo de 1-buteno na corrente a jusante. Em outros casos, a razão de fluxo de 1-buteno na corrente a jusante é maior que a razão de fluxo de 1-buteno na corrente a montante. O catalisador de hidroisomerização no reator de hidroisomerização de leito fixado freqüentemente compreende um metal do grupo VIII em um suporte. Um aditivo de ouro, prata e/ou metais alcalinos pode também ser incluído.

Outra concretização é um aparelho para conversão preferencial

em 2-buteno de uma corrente de alimentação contendo hidrogênio e compostos de C4, incluindo 1-buteno e 2-buteno. O aparelho compreende um reator de hidroisomerização configurado para conter um catalisador de hidroisomerização para conversão de pelo menos uma porção de 1-buteno na corrente de alimentação em 2-buteno, uma coluna de fracionamento para separação da corrente de alimentação hidroisomerizada em uma corrente a montante compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente a jusante compreendendo 2-buteno, um arrasto lateral próximo à parte superior da coluna de fracionamento, para remover uma corrente de reciclo e uma entrada de reciclo para combinação da corrente de reciclo com a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização.

A invenção compreende, consequentemente, as várias etapas e a relação de uma ou mais de tais etapas entre si e o aparelho possuindo as características, propriedades e relação dos elementos exemplificados na revelação detalhada a seguir.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é um desenho esquemático de uma primeira concretização, onde uma corrente de 2-buteno é produzida.

A figura 2 é um desenho esquemático de uma segunda concretização, onde uma corrente de 2-buteno é produzida com compostos C5+ sendo removidos antes do fracionamento dos compostos de C4.

A figura 3 é um desenho esquemático de uma concretização, onde uma corrente de 2-buteno é produzida e usada como a corrente de alimentação em uma reação de metátese.

A figura 4 é um desenho esquemático de outra concretização, na qual uma corrente de 2-buteno é produzida e usada como a corrente de alimentação em uma reação de metátese.

A figura 5 é um gráfico mostrando a conversão e perfis de seletividade para hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno.

A figura 6 é um gráfico mostrando a razão de 1-butenos para 2-butenos em uma torre desisobutilenizadora que está a montante de um reator de leito fixo.

A figura 7 é um gráfico mostrando a força de acionamento nos vários estágios em uma torre desisobutilenizadora que não possui um arrasto lateral para remoção de 2-butenos próximo à parte superior da coluna.

5 A figura 8 é um gráfico mostrando o teor de 1-buteno nos vários estágios de uma torre desisobutilenizadora quando não existe arrasto lateral da parte superior da coluna e quando os arrastos laterais das várias razões de fluxo são empregados.

Descrição Detalhada da Invenção

10 A invenção provê um aparelho e método para obtenção de rendimentos aperfeiçoados de 2-buteno de uma corrente de C4 quando comparada às técnicas conhecidas anteriormente. De acordo com a invenção, um reator de hidroisomerização de leito fixo é empregado em conjunto com uma torre desisobutilenizadora. Um arrasto lateral é removido da torre em um local onde a força de acionamento para a reação de hidroisomerização em 2-
15 bteno é alta e esse arrasto lateral é reciclado para o reator de hidroisomerização de leito fixo.

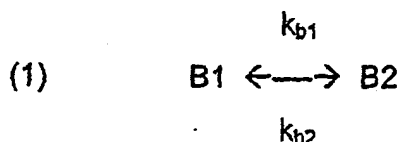
Com referência aos desenhos e primeiro à figura 1 são mostrados um aparelho e processo para produção de uma corrente de 2-buteno de uma corrente de C4. A corrente de C4 contém 1-buteno e 2-buteno e tipica-
20 mente também contém butadieno e butano. Essa corrente freqüentemente também contém algum C5 e materiais de peso molecular mais alto. O processo total é denominado como 10. Uma corrente de C4, que é designada como 12, é combinada com uma corrente de reciclo 18, para formar uma corrente 20, que é alimentada a um reator de hidroisomerização de leito fixo
25 22. Uma corrente de alimentação de C4 típica ao reator 22 contém 2-50 partes em peso de 1-buteno, 2-50 partes em peso de 2-buteno, 2-50 partes em peso de isobutileno, 2-50 partes em peso de isobutano, 2-50 partes em peso de n-butano e 0-1 parte em peso de butadieno, as partes totais em peso sendo de 100. Em qualquer caso, butadieno não representa mais do que
30 1.500 ppm. O hidrogênio na corrente 16 é alimentado diretamente ao reator de hidroisomerização 22 ou é combinado com correntes 12 e 18 para formar a corrente 20. No reator de hidroisomerização 22, 1-buteno é hidroisomeri-

zado em 2-butenos. Pressões de reator típicas são de 200-3000 kPa e geralmente de 500-18000 kPa. As temperaturas típicas da entrada do reator são de -193,15 a -12,15°C e geralmente de -153,15 a -193,15°C. Hidrogênio e outros não condensáveis são ventilados da corrente de efluente do reator 24 para a corrente 25. Qualquer catalisador de hidroisomerização apropriado pode ser empregado. Exemplos de tais catalisadores são metais nobres (Pd) suportados em alumina. Os aditivos aos metais incluindo Ag, Au, etc. podem ser usados para modificar as características de reação. O restante do efluente do reator, na corrente 26, é alimentado a uma torre desisobutilenizadora 36. Temperaturas de torre típicas são de -193,15 a -53,15 e geralmente de -173,15 a -113,15. Pressões de reator típicas são de 200-1200 kPa e geralmente de 300-800 kPa. A corrente a jusante 38 da torre desisobutilenizadora 36 contém isobutileno e isobutano. Pequenas quantidades de 1-butenos e 2-butenos tipicamente estão incluídas na corrente a jusante 38. A corrente a jusante 40 contém a maioria de 2-butenos.

De acordo com a invenção, uma porção do líquido é removida da extremidade superior 37 da coluna em um arrasto lateral superior 39. O arrasto lateral 39 preferivelmente constitui a corrente de reciclo 18, que é combinada com a corrente de alimentação 12 conforme é indicado acima, pelo que, provendo conversão adicional do 1-butenos presente na corrente 18 no reator de hidroisomerização 22. Como resultado do arrasto lateral 39, a concretização da figura 1 utiliza significativamente menos catalisador que o processo CD-DelB convencional. Adicionalmente, a concretização da figura 1 converte mais do 1-butenos originário da corrente 12 de alimentação de C4 em 2-butenos, comparado ao sistema convencional empregando um leito fixo e torre de fracionamento, onde nenhum arrasto lateral é empregado.

O arrasto lateral 39 preferivelmente é posicionado em elevação na torre desisobutilenizadora 36, onde a concentração de 1-butenos seria a maior se nenhum arrasto lateral fosse incluído. Tipicamente, isto está próximo da parte superior da coluna. Para determinar a elevação apropriada para o arrasto lateral em um sistema específico, o ponto de força de direcionamento máximo para a reação de hidroisomerização é determinado em con-

dições nas quais a coluna é ajustada para operar. A reação entre 1-buteno e 2-buteno pode ser representada pela equação (1) onde B1 é 1-buteno, B2 é 2-buteno, k_{b1} é a reação k para B1 a B2 e k_{b2} é a reação k para B2 a B1.



A razão de reação é a reação k vezes a concentração do reagente. A razão de reação k's, o coeficiente de equilíbrio K_{eq} , é igual à razão de k_{b1} para k_{b2} . A razão do desaparecimento de B1 através de hidroisomerização de B1 para B2 é:

$$\text{Razão} = k_{b1}[B1] + k_{b2}[B2]$$

onde [B1] e [B2] são as porcentagens molares de 1 e 2 buteno, respectivamente. A força de acionamento para reação de 1-buteno pode ser definida pela divisão de ambos os lados por $-k_{b1}$ o que resulta no que se segue:

$$\text{Força de acionamento} = [B1] - [B2]/K_{eq}$$

Esse fator de força de acionamento pode ser colocado em gráfico como uma função da posição na torre de um sistema específico e é a técnica preferida para localizar o ponto ótimo para localização do arrasto lateral.

Com referência em seguida à figura 2, é mostrada outra concretização para produção de uma corrente de 2-buteno de uma corrente de alimentação de C4, onde um arrasto lateral é removido da torre do desisobutilizador. Nessa concretização, quaisquer compostos C5+ na alimentação ou compostos de enxofre mais pesados na alimentação são removidos a montante da torre do desisobutilizador. Adicionalmente, a produção de butanos durante a reação de hidroisomerização é minimizada por emprego de correntes de alimentação de hidrogênio múltiplas e/ou a inclusão de pequenas quantidades de monóxido de carbono em uma ou mais das correntes de hidrogênio. Os inventores verificaram surpreendentemente que CO atua como um inibidor para reações de hidrogenação de butenos em butanos, enquanto permitindo que reações de hidroisomerização de ligação dupla continuem. Em razão da alimentação de hidrogênio ou mistura de hidro-

gênio/CO em locais múltiplos ao longo de um reator de leito fixo, o butadieno na alimentação é hidrogenado em butenos, enquanto ao mesmo tempo a hidrogenação de butenos em butanos é minimizada. É observado que o uso de uma ou mais correntes contendo H_2 e CO pode também ser empregado na concretização mostrada na figura 1. O sistema mostrado na figura 2 é designado como 110. Uma corrente de alimentação de C4, que é designada como 112, é combinada com uma corrente de reciclo 118 para formar uma corrente 120, que é alimentada ao reator de hidroisomerização de leito fixo 122. O hidrogênio na corrente 116 é alimentado diretamente ao reator de hidroisomerização 122 ou é combinado com correntes 112 e 118 para formar uma corrente 120. Monóxido de carbono é opcionalmente incluído com o hidrogênio na corrente 116. O hidrogênio e/ou monóxido de carbono opcionalmente também pode ser injetado ao reator 122 em um segundo local aproximadamente a meio caminho ao longo do comprimento do reator 122 na corrente 121. No reator de hidroisomerização 122, 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno, formando a corrente de efluente de reator 124. O hidrogênio e outros não condensáveis são ventilados da corrente de efluente do reator 124 na corrente 125.

O efluente de reator restante na corrente 120 é alimentado a uma primeira torre de fracionamento 130. Na primeira torre de fracionamento 130, os compostos de C4 são removidos da parte superior na corrente 132 e compostos de C5+ são removidos das partes inferiores na corrente 134. Um leito catalítico de hidrogenação 131, também conhecido como um "leito de proteção" hidrogena o restante dos butadienos para formar butenos.

A corrente 132 é subsequenteemente alimentada a uma torre desisobutilenizadora 136. A corrente a montante 138 da torre desisobutilenizadora 136 contém isobutileno e isobutano, e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. A corrente a jusante 140 contém a maior parte de 2-buteno. Na extremidade superior 137 da torre desisobutilenizadora 136, existe uma elevação na qual as concentrações de 1-buteno estão a um máximo, se nenhum arrasto lateral for usado. Um arrasto lateral a montante 139 é posicionado nessa elevação. O arrasto lateral 139 forma a corrente de reci-

clo líquido 118 que é combinação com a corrente de alimentação 112 conforme é indicado acima. A localização do arrasto lateral 139 preferivelmente é selecionada da mesma maneira como na concretização da figura 1, isto é, a elevação na qual a razão de 1-butenos em 2-butenos está a um máximo se nenhum arrasto lateral for realizado.

A figura 3 ilustra um sistema 210 para produção de propileno de uma corrente de C4 212. A corrente de C4 212 é combinada com uma corrente de reciclo 218 para formar a corrente 220, que é alimentada a um reator de hidroisomerização de leito fixo 222. O hidrogênio na corrente 216 é combinado com as correntes 212 e 218 para formar uma corrente 220 ou pode ser alimentado diretamente ao reator 222. O monóxido de carbono opcionalmente é incluído no hidrogênio na corrente 216. Hidrogênio e opcionalmente também o monóxido de carbono podem ser injetados no reator 222 em uma segunda localização, aproximadamente uma terça do caminho ao longo do comprimento do reator 222 na corrente 221 e em uma terceira localização ao redor de dois terços do caminho ao longo do reator 222 na corrente 223. Se múltiplos pontos de injeção forem usados, o volume do hidrogênio e monóxido de carbono opcional introduzido na corrente 216 será reduzido, de modo que o volume total do hidrogênio e de CO não seja superior ao necessário para obter o resultado desejado. O vantagem da divisão de hidrogênio em três pontos de alimentação diferentes é reduzir a produção de butanos no reator 222. A vantagem da inclusão de monóxido de carbono nas correntes 216, 221 e/ou 223 é inibir as reações de hidrogenação enquanto permitindo que as reações de hidroisomerização aconteçam.

Quando uma injeção simples de corrente de H_2/CO misturada é empregada, como é ilustrado na figura 1, o CO e H_2 preferivelmente são injetados em um ponto simples a montante do reator de hidroisomerização. Nesse caso, a razão de CO para H_2 está entre 0,1% e 3% em uma base molar, mais preferivelmente 0,1-0,5% e é tipicamente de 0,2-0,4% em uma base molar. Quando múltiplas injeções são usadas, conforme descrito nas figuras 2 e 3, hidrogênio preferivelmente é fornecido a cada ponto de alimentação de um modo, tal que, o volume total do catalisador no reator de hidro-

somerização esteja em um estado ativo. A razão de CO para H₂ em cada ponto de injeção preferível, porém não necessariamente, é o mesmo como em outros pontos de injeção. É também possível ter-se uma das correntes contendo apenas hidrogênio.

5 No reator de hidroisomerização 222, 1-butenos é hidromerizado em 2-butenos. A corrente efluente do reator 224 é ventilada para remover hidrogênio e outros não condensáveis na corrente 225 e é então combinada com uma corrente de reciclo de metátese 227 para formar uma corrente 226, que é alimentada a uma torre desisobutilenizadora 236. Acima do ponto de
10 alimentação na torre desisobutilenizadora 236, na extremidade superior 237 da torre desisobutilenizadora, existe uma elevação na qual as concentrações de 1-butenos estão a um máximo, se nenhum arrasto lateral for incluído. Uma arrasto lateral superior 239 é posicionado nessa localização, formando a corrente de reciclo 218. A corrente de reciclo 218 é combinada com a corrente
15 de alimentação 212 e entra no reator de hidroisomerização 222 como indicado acima. A corrente a montante 238 da torre desisobutilenizadora 236 contém isobutileno e isobutano e pequenas quantidades de 1-butenos e 2-butenos. A corrente a jusante 240 contém a maior parte de 2-butenos. Preferivelmente, o teor de butadieno da corrente 240 é inferior a 50 partes por mi-
20 lhão com base no peso e, mais preferivelmente, menos de 10 partes por milhão com base no peso, uma vez que butadieno é um veneno para os catalisadores de metátese. A corrente 240 opcionalmente é purificada em um ou mais leitos de proteção 243. Uma corrente de alimentação de etileno 242 é combinada com a corrente a montante 240 para formar uma corrente de ali-
25 mentação de reator de metátese 244. Essa corrente entra no reator de metátese 246, onde 2-butenos e etileno reagem para formar uma corrente de produto de metátese 248.

 A corrente de produto de metátese 248 contém propileno, butenos e hidrocarbonetos C₅+. O propileno é separado dos hidrocarbonetos
30 mais pesados no separador 250 e é removido como o produto na corrente 252. Os hidrocarbonetos C₄, C₅ e mais pesados são reciclados na corrente de reciclo de metátese 227 e são combinados com a corrente 224 para for-

mar a corrente 226.

A figura 4 ilustra um sistema 310 para produção de propileno a partir de uma corrente de C4. Uma corrente de alimentação de C4 312 é passada através de uma unidade de hidrogenação seletiva 313 que hidrogena butadieno, produzindo uma corrente de alimentação de C4 de butadieno inferior 314. Uma corrente de hidrogênio 316 e uma corrente de reciclo 318 são combinadas com a corrente 314 para formar a corrente 320. A corrente 320 é alimentada a um reator de hidroisomerização de leito fixo 322 onde 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno. A alimentação dividida do hidrogênio ao reator de hidroisomerização e a inclusão de monóxido de carbono com o hidrogênio podem ser empregadas nessa concretização, bem como quaisquer concretizações das figuras 1-4.

A corrente de efluente do reator 324 é ventilada para remover hidrogênio e outros não condensáveis na corrente 325 e o restante é combinado com a corrente de reciclo de metátese 327 para formar a corrente 326, que é alimentada a uma torre de fracionamento 330. Na torre de fracionamento 330, os compostos de C4 são removidos da parte superior na corrente 332 e compostos de C5+ são removidos como partes inferiores na corrente 334. Um leito catalítico de hidrogenação 331, também conhecido como "leito de proteção" hidrogena o restante dos butadienos para formar butenos.

A corrente 332 é subsequente alimentada a uma torre desisobutilenizadora 336. Acima do ponto de alimentação na torre desisobutilenizadora 336, na extremidade superior 337 da torre desisobutilenizadora 336, próximo ou no local onde as concentrações de 1-buteno e butadieno estão em seu máximo, um arrasto lateral a montante 339 é posicionado, o arrasto lateral 339 formando a corrente de reciclo 318. A corrente de reciclo 318 é combinada com a corrente de alimentação 312 e entra no reator de hidroisomerização 322. A corrente a montante 338 da torre desisobutilenizadora 336 contém isobutileno e isobutano e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. A corrente a montante 340 contém o 2-buteno. A corrente 340 opcionalmente é purificada em um ou mais leitos de proteção 343. Uma corrente de alimentação de etileno 342 é combinada com a corrente a

montante 340 para formar uma corrente de alimentação de reator de metátese 344. Essa corrente entra no reator de metátese 346, onde 2-buteno e etileno reagem para formar uma corrente de produto de metátese 348.

5 A corrente de produto de metátese 348 contém propileno, butenos e hidrocarbonetos C5+. O propileno é separado dos hidrocarbonetos mais pesados no separador 350 e é removido com o produto na corrente 352. Os hidrocarbonetos mais pesados C4 e C5 são reciclados na corrente 327 e são combinados com a alimentação do desbutanizador a partir da corrente 324 (geralmente após ventilação) na corrente 326.

10 A remoção de um arrasto lateral e reciclagem do arrasto lateral de volta para o reator de hidroisomerização provê várias vantagens de processamento. Primeiro, por remoção de 1-buteno da parte superior da torre desisobutilenizadora e reciclagem do mesmo para o reator de hidroisomerização, uma razão mais baixa de conversão de 1-buteno em 2-buteno pode
15 ser empregada no reator de hidroisomerização, pelo que, resultando em uma razão mais baixa de conversão de butenos em butanos. Como resultado, mais butenos saem da torre desisobutilenizadora, resultando em uma razão mais alta de produção de propileno para uma dada quantidade de alimentação de C4, quando o sistema é seguido por uma reação de metátese.
20 Em segundo, por remoção do butadieno em uma corrente de reciclo, uma concentração menor de butadieno será encontrada na corrente da parte inferior. Essa redução no butadieno por sua vez reduz a fuligem do catalisador de metátese no reator de metátese. Em terceiro lugar, a corrente de reciclo faz com que uma proporção maior de 1-buteno seja reciclada ao invés de
25 ser removida na parte superior da torre de fracionamento com o isobutileno e isobutano. Isso resulta em uma quantidade maior de 1-buteno sendo convertida em 2-buteno no processo total.

A invenção é especificamente útil para processamento de correntes de C4 de craqueador de corrente e correntes de C4 de refinaria. Tipicamente, as correntes de vapor de C4 de craqueador contêm quantidades
30 apreciáveis de butadieno e portanto requerem a inclusão de uma unidade de hidrogenação seletiva para converter butadieno em butenos. As correntes de

C4 de refinaria possuem um teor de butadieno baixo que pode ser processado dentro da unidade de hidroisomerização e assim a inclusão de uma unidade de hidrogenação seletiva não é necessária. A inclusão de um fracionador a montante da torre desisobutilenizadora provê a remoção de materiais pesados que entram no sistema juntamente com os C4s. As correntes de C4 da refinaria freqüentemente contêm compostos de enxofre mais pesados incluindo dissulfeto de dimetila (DMDs) e dissulfeto de dietila (DEDS), ambos podendo ser removidos por uma primeira torre de fracionamento, conforme é mostrado nas figuras 2 e 4.

10 EXEMPLOS

Os exemplos mostram várias opções de processamento para uma corrente de alimentação de C4 simples possuindo a composição mostrada abaixo na Tabela 1. Embora qualquer tipo de corrente de C4 possa ser usado na invenção, tais correntes tipicamente são geradas de uma corrente de C4 de craqueador de vapor, uma corrente de C4 de uma unidade FCC ou uma mistura das duas.

Tabela 1:

Alimentação de líquido de C4		
razão de alimentação	Kg/h	39317
peso molecular		56,71
	% em peso	
hidrogênio		0,00
metano		0,03
propileno		0,33
propano		0,85
13 butadieno		0,13
1-buteno		11,63
cis-2-buteno		9,66
trans-2-buteno		15,97
isobutileno		18,73
isobutano		28,57
n-butano		14,02
n-pentano		0,08
total		100,00

O metano é metano solúvel de uma unidade de hidrogenação seletiva a montante, onde o butadieno foi reduzido de aproximadamente 45.000 ppm na alimentação para 1.300 ppm no efluente. O hidrogênio

para aquela reação contém alguma quantidade de metano. Como resultado da etapa de hidrogenação seletiva, os 2-butenos totais possuem 26,63% em peso e o 1-buteno possui 11,63% em peso. Isso resulta em uma razão de 2-buteno para 1-buteno de 2,29. Isso está longe da razão de equilíbrio de hidrogenação na temperatura do reator de hidrogenação nominal de 60°C. A 60°C, a razão de equilíbrio de 2-buteno para 1-buteno é de 21,6. O hidrogênio usado nos exemplos consiste em uma mistura de 95% em peso de hidrogênio e 5% em peso de metano, com um peso molecular de 2,11.

No reator de hidrogenação de leito fixo, o 1-buteno é reagido para formar 2-buteno e o butadieno restante é hidrogenado para 1-buteno. Existe também reação de 1-buteno na alimentação (e/ou formado de butadieno) para n-butano. A seletividade é definida como aquela porção de 1-buteno convertida que é convertida em n-butano. Nesse exemplo específico, a mistura de equilíbrio de 1-buteno e 2-buteno resultaria na conversão de 84,9% de 1-buteno. Observe que a conversão completa não pode ser obtida em uma etapa simples devido à limitação do equilíbrio.

A figura 5 mostra a conversão/seletividade para reação da corrente de C4 em relação a um reator de hidrogenação contendo um catalisador de Pd suportado. A figura 5 mostra o desempenho quando se utiliza uma alimentação de hidrogênio pura, simples e o aperfeiçoamento que pode resultar do uso de quantidades menores de CO com hidrogênio injetado em pontos múltiplos de alimentação no reator de hidrogenação. Quando um ponto de injeção de hidrogênio simples é empregado em um reator de hidrogenação de 3,05 m de comprimento x 1,37 m de diâmetro interno, a conversão no 1-buteno é de 65% com uma seletividade para n-buteno de 6,7%. A seletividade para buteno é definida como o butano total produzido, dividido pelo 1-buteno convertido. Conforme descrito acima, sob condições normais, o butano é formado simultaneamente conforme o 1-buteno é hidrogenado em 2-buteno. Quando duas alimentações de hidrogênio/CO são empregadas, a razão da reação é ligeiramente suprimida e a seletividade para butano é reduzida. Um reator de hidrogenação de 4,57 m de comprimento x 1,37 m de diâmetro interno contendo mais catalisador é empre-

gado e a conversão é aperfeiçoada para 79% com 5,4% de seletividade para n-butano. Para a carga de alimentação mostarda e para a temperatura do reator, a conversão de equilíbrio (sem hidrogenação) é de 84,9%.

É importante definir a localização apropriada para o arrasto lateral. A localização preferivelmente é o ponto de força de acionamento máxima para a reação de hidroisomerização. Essa localização é definida por consideração dos perfis da composição da torre usando apenas um leito fixo (sem arrasto lateral). O perfil da composição sobre a torre para o Exemplo 2 com um arrasto lateral de 0 é mostrado na figura 6. A figura 6 mostra a razão de 2-buteno para 1-buteno. Conforme pode ser visto, para a maior parte da torre, a razão está abaixo do equilíbrio, indicando reação favorável em potencial de 1-buteno em 2-buteno.

A figura 7 mostra a "força de acionamento" conforme definida acima. Conforme pode ser visto, as localizações em potencial para remoção de um arrasto lateral estão entre os estágios 9 e 29 com localização ótima no estágio 18. Essa localização variará dependendo das especificidades da carga de alimentação e condições de operação de fracionamento. Contudo, é desejável que a localização esteja no ou próxima ao ponto de força de acionamento ótima com localizações preferidas possuindo forças de acionamento de pelo menos 85% da máxima e geralmente pelo menos 90% da máxima, conforme definido pelo perfil da composição sem arrasto lateral. A figura 8 mostra o impacto da razão de arrasto na composição de 1-buteno na coluna de fracionamento. Um arrasto lateral maior resulta em uma concentração de 1-buteno menor na parte superior da coluna.

25 Exemplo 1 (Comparativo) - Torre CD-DelB Convencional

Uma simulação computadorizada sofisticada foi realizada, onde as correntes de alimentação possuindo a composição mostrada acima foram enviadas para três torres CD-DelB convencionais diferentes. Um total de 1,27 kg/s de buteno está na alimentação. Além disso, existem 2,80 kg/s de 2-buteno e 0,15 kg/s de butadieno. A primeira torre, Torre 1A, consistiu em 94 estágios de equilíbrio e uma razão de refluxo de 4,5 (refluxo para alimentação). Essa torre continha 10.696,16 kg de catalisador em 57,82 m³ de es-

truturas de destilação catalítica. Isso representa uma velocidade espacial aproximada de 2,3 peso do catalisador por peso de 1-buteno alimentados à torre. O restante da torre foi preenchido com enchimento de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado abaixo dos leitos de catalisador e abaixo da alimentação para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e hidroisomerização de 1-buteno. A segunda torre, Torre 1B, consistiu em 129 estágios de equilíbrio e tinha uma razão de refluxo de 4,5 (refluxo para alimentação). Os trinta e cinco estágios adicionais ajudaram a obter a melhor separação. Essa torre também continha 10.696,16 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas. O restante da torre foi preenchido com enchimento de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e hidroisomerização de 1-buteno. A terceira torre, designada como Torre 1C, consistia em 94 estágios de equilíbrio e operou em uma razão de refluxo de 6,20 (refluxo para alimentação). O refluxo maior aperfeiçoou o fracionamento, porém requereu mais operações (reebulição e taxa de condensação). Essa torre também continha 10.696,16 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas. O restante da torre foi preenchido com enchimento de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e hidroisomerização de 1-buteno.

Em uma torre CD-DelB da técnica anterior, fracionamento e hidroisomerização prosseguiram em paralelo. Em relação aos vários estágios, o 1-buteno reage para formar 2-buteno enquanto simultaneamente, o 2-buteno se move a jusante por fracionamento e o 1-buteno se move a montante por fracionamento. Assim, conforme a estrutura se move a montante através da torre, a mistura de reação se move continuamente para fora do equilíbrio por fracionamento e do equilíbrio da torre através da reação. A fim de obter uma conversão alta, vários estágios de reação são necessários para satisfazer os vários estágios de fracionamento. Isso resulta em uma grande quantidade de catalisador. Essa sequência ocorre em todas três torres.

Em todas as três torres, a carga de alimentação é conforme mostrada na Tabela 1. Existe uma quantidade considerável de 1-buteno e

butadieno na alimentação. É o objetivo do projeto produzir uma corrente da parte inferior contendo uma fração alta de 2-butenos e quantidade mínima de butadieno. Conforme discutido acima, o 1-butenos tende a se elevar na torre e o butadieno tende a se mover para baixo. Isso impacta o desempenho da
5 torre, pelo que as condições de fracionamento devem ser variadas para obter uma mistura com baixo teor de butadieno.

Conforme mostrado na tabela 2, na Torre 1A houve fracionamento insuficiente para obter uma recuperação alta de n-butenos na parte inferior, conforme desejado para um processo de metátese. Uma vez que a
10 alimentação para a torre não é reagida, a razão de produto no espaço suspenso precisou ser aumentada para mover o butadieno para cima da torre assim sobre o catalisador de hidrogenação/hidroisomerização. Isso foi necessário para reduzir o butadieno no efluente para 10 ppm. Com o fluxo maior de produto no espaço suspenso 2-butenos significativo foi perdido no
15 espaço suspenso. A recuperação foi de 76,1% da alimentação, como n-butenos na parte inferior quando satisfazendo um nível de butadieno baixo no produto da parte inferior. Também é importante observar que, quando o butadieno deve ser tracionado para o espaço suspenso, ocorre uma quantidade maior de hidrogenação em uma seletividade maior para butano. Isso é
20 indesejável.

Na Torre 1B, vários estágios de fracionamento (129 versus 94) foram usados para aperfeiçoar a recuperação. A recuperação aumentou para 91%. Essa opção precisou de mais capital na torre de fracionamento.

A torre 1C empregou refluxo para aperfeiçoar o desempenho de
25 fracionamento. Nesse caso, uma razão de refluxo maior (6,2 versus 4,5) foi empregada. Isso aperfeiçoou a recuperação para 93,8%. Contudo, essa opção requereu mais custo de capital devido ao tráfego mais alto na torre sendo necessário um diâmetro de torre maior. Adicionalmente, o requisito de energia foi maior devido às taxas de caldeira e condensador maiores.

Tabela 2

Número do exemplo		Comp. 1A	Comp. 1B	Comp. 1C
Número de estágios		94	129	94
Razão de refluxo	lb/h / (kg/s)	400000 (50,399)	400000 (50,399)	550000 (69,298)
Razão de alimentação total		88689 (11,17 kg/s)	88689 (11,17 kg/s)	88689 (11,17 kg/s)
% de alimentação de n-butenos na parte inferior	(% em peso)	76,10	91,25	93,80
i-butileno na parte inferior	(% em peso)	0,06	0,02	0,05
13 BD na parte inferior	pppm	10	10	10
1-buteno no destilado	lb/h (kg/s)	1535 (0,193)	1135 (0,143)	984 (0,124)
2-butenos no destilado	lb/h (kg/s)	5104 (0,643)	1588 (0,200)	899 (0,113)
1-buteno na parte inferior	lb/h (kg/s)	24 (0,003)	15 (0,002)	23 (0,003)
2-butenos na parte inferior	lb/h (kg/s)	24596 (3,099)	29498 (3,716)	30318 (3,820)
seletividade para N-butano (saturação)	%	13,5	2,4	2,5
Conversões e Seletividade				
1-buteno interno	lb/h (kg/s)	10109 (1,274)	10109 (1,274)	10109 (1,274)
1-buteno externo	lb/h (kg/s)	1586 (0,199)	1154 (0,145)	1011 (0,127)
Conversão de 1-buteno	(% em peso)	84	89	90
n-butano interno	lb/h (kg/s)	12174 (1,534)	12174 (1,534)	12174 (1,534)
n-butano externo	lb/h (kg/s)	13327 (1,679)	12389 (1,560)	12400 (1,526)
Operações				
Caldeira	MMkcal/hr	17,54	17,02	22,30
Condensador	MMkcal/hr	17,11	16,69	21,70
Catalisador				
Quantidade de catalisador (torre)	lb/kg	23581 (10.696,16)	23581 (10.696,16)	23581 (10.696,16)
Volume do catalisador (estrutura)	ft ³	2042 (57,82 m ³)	2042 (57,82 m ³)	2042 (57,82 m ³)

Exemplo 2 - Arrasto Lateral da Torre Desisobutilenizadora

- Uma simulação computadorizada sofisticada foi realizada, na qual uma corrente de alimentação possuindo a mesma composição das correntes de alimentação usadas no Exemplo Comparativo 1, foi enviada para uma unidade de hidroisomerização de leito fixo de 3,5 m de comprimento x 1,37 m de diâmetro interno. Conforme descrito acima, esse reator usou uma alimentação de hidrogênio simples e tinha uma conversão de 1-buteno de 66%. Seguindo-se o leito fixo, o efluente fluiu para uma torre de fraciona-

mento para separar o isobutileno e isobutano de 2-butenos e n-butano. A torre seguindo-se o leito fixo consistia em 94 estágios teóricos com uma razão de refluxo de 4,5. O reator simulado era um leito fixo com 6,7% de seletividade de 1-butenos para butano. As taxas da caldeira e condensador foram
5 equivalentes aquelas da Torre CD-DelB 1A no Exemplo Comparativo 1, uma vez que eles são estabelecidas pela razão de refluxo. O processo resultou em uma conversão de 66% de 1-butenos (Exemplo Comparativo 2). Os resultados são mostrados na Tabela 3. Isso representa o desempenho do leito fixo da técnica anterior mais o sistema de fracionamento. Um total de 90,3%
10 de butenos normais (1- e 2-butenos) são recuperados no produto da parte inferior.

O processo acima foi repetido com a exceção de que um arrasto lateral foi removido da torre de fracionamento no estágio 18, em uma quantidade de 1,259 kg/s (Exemplo 2A) ou 2,519 kg/s (Exemplos 2B-2C). Os resultados são mostrados na Tabela 3. Um arrasto lateral de 1,259 kg/s resultou
15 em um aumento na quantidade de recuperação de n-butenos (incluindo 2-butenos) nas partes inferiores a partir de 90,33% a 93,87%. Esse é o resultado da conversão de 1-butenos maior que se tornou possível pelo reciclo do arrasto lateral. Um arrasto lateral de 2,519 kg/s resultou em uma recuperação
20 de n-butenos nas partes inferiores de 96,73% (Exemplo 2B). Contudo, o teor de isobutileno na parte inferior foi também relativamente alto em 17,87%. Para os dois casos possuindo um arrasto lateral de 2,519 kg/s a diferença é a quantidade de do produto destilado que é obtida. Quanto a torre foi ajustada para ter um teor de 2,73% de isobutileno nas partes inferiores,
25 a porcentagem de alimentação de n-butenos nas partes inferiores foi de 92,55% (Exemplo 2C). A razão de produto destilado (espaço suspenso) controla a quantidade de isobutileno e butadieno que está no produto da parte inferior. A fim de obter uma quantidade inferior de isobutileno no produto da parte inferior, existem várias operações. Um fluxo de produto destilado maior
30 pode ser obtido, mais estágios podem ser empregados, ou mais refluxo pode ser usado. Todas são opções comercialmente úteis. Para esse exemplo, presume-se que a torre de fracionamento permaneça com os mesmos 94

estágios teóricos e uma razão de refluxo fixa de 4,5. É importante observar que em todos os casos, o butadieno é inferior aquele obtido sob condições semelhantes para CD-DelB. Esse é o resultado da conversão de butadieno no reator de hidroisomerização a montante da torre de fracionamento.

- 5 Para todos os casos, a quantidade de catalisador necessário para todos os casos de leito fixo é consideravelmente reduzida daquela necessária para a CD-DelB. Conforme descrito, aquele sistema utiliza uma quantidade alta de catalisador em razão da natureza de sua seqüência de reação dentro da torre.

10 Tabela 3

Número do exemplo		Comp. 2	2A	2B	2C
Razão de arrasto lateral	(lb/h) kg/s	0	10000	20000	20000
Razão de refluxo	(lb/h) kg/s	400000 (50,399)	400000 (50,399)	400000 (50,399)	400000 (50,399)
Razão de alimentação total	(lbs/h) kg/s	88689 (11,17 kg/s)	88689 (11,17 kg/s)	88689 (11,17 kg/s)	88689 (11,17 kg/s)
% de alimentação de n-butenos na parte inferior	(% em peso)	90,33	93,87	96,73	92,55
i-butileno na parte inferior	(% em peso)	3,55	8,9	17,87	2,73
13 BD na parte inferior	ppm	10	10	10	4
1-buteno no destilado	(lb/h) kg/s	2706 (0,340)	1558 (0,196)	667 (0,084)	1844 (0,232)
2-butenos no destilado	(lb/h) kg/s	117 (0,014)	58 (0,007)	15 (0,002)	161 (0,020)
1-buteno na parte inferior	(lb/h) kg/s	770 (0,097)	1122 (0,141)	1584 (0,199)	424 (0,053)
2-butenos na parte inferior	(lb/h) kg/s	28447 (3,584)	29241 (3,684)	29701 (3,742)	295111 (3,718)
Conversão de 13BD	(% em peso)	99	99	99	99
Conversão e Seletividade					
1-buteno interno	(lb/h) kg/s	10109 (1,274)	10109 (1,274)	10109 (1,274)	10109 (1,274)
1-buteno externo	(lb/h) kg/s	3476 (0,437)	2681 (0,337)	2252 (0,283)	2269 (0,285)
Conversão de 1-buteno	(% em peso)	65	73	78	78
n-butano interno	(lb/h) kg/s	12174 (1,534)	12174 (1,534)	12174 (1,534)	12174 (1,534)
n-butano externo	(lb/h) kg/s	12613 (1,589)	12665 (1,595)	12709 (1,601)	12695 (1,599)
Seletividade para n-butano (saturação)	(% em peso)				
Catalisador					
Quantidade de catalisador (leito fixo)	lb (kg)	8160,0 (3,701)	160,0 (4,349)	9996,0 (4,534)	9996,0 (4,534)
Volume do catalisador (leito fixo)	ft ³ (m ³)	160,0 (4,53)	188,0 (5,32)	196,0 (5,55)	196,0 (5,55)

Exemplo 3 - Arrasto lateral da Torre Desisobutilenizadora Combinado com Divisão da Alimentação de Hidrogênio e CO no Reator de Hidroisomerização

O procedimento do Exemplo Comparativo 2 foi repetido com a exceção de que uma alimentação combinada de hidrogênio e CO foi adicionada em dois locais diferentes ao longo do comprimento do reator de hidroisomerização e o reator simulado era um leito fixo com 5,4% de saturação de 1-buteno.

Esse caso permite desempenho aperfeiçoado em relação ao Exemplo Comparativo 2. A recuperação é maior em condições de fracionamento equivalentes. Os volumes catalíticos são maiores refletindo a atividade ligeiramente reduzida porém seletivamente maior devido ao uso de CO. O uso de duas correntes de H_2/CO aumenta a recuperação para 93,8% (Exemplo 3) de 90,3 (Exemplo 2) como um resultado de perdas menores de butenos em n-butano (seletividade aperfeiçoada). Embora esse Exemplo requeira mais catalisador que o Exemplo Comparativo 2, ambos os Exemplo Comparativo 2 e Exemplo 3 requerem quantidades catalíticas substancialmente menores que os casos CD-DelB do Exemplo Comparativo 1.

O procedimento do Exemplo 3 foi repetido com a exceção de que um arrasto lateral foi adicionado ao estágio 18 em uma quantidade de 1,259 kg/s. Esse arrasto lateral foi misturado com a corrente de alimentação de C4 e reinjetado ao reator de hidroisomerização. O uso do arrasto lateral aumentou a porcentagem de recuperação de n-butenos na parte inferior a partir de 93,82% (Exemplo 3) para 96,21% (Exemplo 3A).

O procedimento do Exemplo 3A foi repetido com a exceção de que o arrasto lateral no estágio 18 foi aumentado para uma quantidade de 2,519 kg/s. Esse arrasto lateral foi misturado com corrente de alimentação de C4 e reinjetado no reator de hidroisomerização. O uso do arrasto lateral aumentado incrementou a porcentagem de recuperação de n-butenos na parte inferior a partir de 96,21% (Exemplo 3A) para 97,72% (Exemplo 3B). Observe que sob especificações idênticas de operação de torre (Exemplos 3, 3A e 3B), o Exemplo 3B resultou em um incremento em isobutileno na

parte inferior aumentando para mais de 17%. Em alguns casos, isso é indesejável para processamento a jusante.

O procedimento do Exemplo 3B foi repetido com a exceção de que um arrasto lateral foi adicionado no estágio 18, em uma quantidade de 2,519 kg/s e a torre foi ajustada para ter 2,85% em peso de teor de isobutileno na parte inferior. O arrasto lateral foi misturado com a corrente de alimentação de C4 e reinjetado no reator de hidroisomerização. Em aproximadamente o mesmo isobutileno no produto da parte inferior, o uso do arrasto lateral aumentou a porcentagem de recuperação de n-butenos na parte inferior de 93,82% (Exemplo 3A) para 95,08% (Exemplo 3C). Observe, contudo, que aumentando o fluxo de produto no espaço suspenso para recuperar mais isobutileno no espaço suspenso, a recuperação líquida de n-butenos no produto da parte inferior sofre queda de 97,72% para 95,08%. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

15 Tabela 4

Número do exemplo		3	3A	3B	3C
Razão de arrasto lateral	Kg/h	0	10000	20000	20000
Razão de refluxo	lb/h (kg/s)	400000 (50,399)	400000 (50,399)	400000 (50,399)	400000 (50,399)
Razão de alimentação total	lb/h (kg/s)	88689 (11,17)	88689 (11,17)	88689 (11,17)	88689 (11,17)
% de alimentação de n-butenos na parte inferior	% em peso	93,82	96,21	97,72	95,08
i-butileno na parte inferior, 13 BD na parte inferior	% em peso pppm	3,73 10	9,37 10	18,4 10	2,85 4
1-buteno no destilado	lb/h (kg/s)	1591 (0,200)	875 (0,110)	359 (0,045)	1087 (0,136)
2-butenos no destilado	lb/h (kg/s)	107 (0,013)	52 (0,006)	359 (0,0017)	1087 (0,018)
1-buteno na parte inferior	lb/h (kg/s)	487 (0,061)	687 (0,086)	944 (0,118)	265 (0,033)
2-butenos na parte inferior	lb/h (kg/s)	29861 (3,762)	30432 (3,834)	30664 (3,863)	30490 (3,841)
Conversão e Seletividade					
1-buteno interno	lb/h (kg/s)	10109 (1,274)	10109 (1,274)	10109 (1,274)	10109 (1,274)
1-buteno externo	lb/h (kg/s)	2077 (0,261)	1562 (0,196)	1303 (0,164)	1351 (0,178)
Conversão de 1-buteno	% em peso	79	85	87	87
n-butano interno	lb/h (kg/s)	12174 (1,534)	12174 (1,534)	12174 (1,534)	12174 (1,534)
n-butano externo	lb/h (kg/s)	12607 (1,588)	12645 (1,593)	12647 (1,594)	12661 (1,595)
Seletividade para n-butano (saturação)	% em peso	5,4	5,4	5,4	5,4

Tabela 4 (Continuação)

Número do exemplo		3	3A	3B	3C
Catalisador					
Quantidade de catalisador (leito fixo)	lb(kg)	12240,0 (5,552)	14382,0 (6,524)	14994,0 (6,801)	14994,0 (6,801)
Volume do catalisador (leito fixo)	ft ³ (m ³)	240,0 (6,79)	282,0 (7,98)	294,0 (8,32)	294,0 (8,32)

Conforme pode ser visto, o uso de um arrasto lateral resultou em recuperação de n-buteno maior que nos casos com um leito fixo apenas, seguido por uma torre convencional sem arrasto lateral (Exemplo Comparativo 2) ou um CD-DelB sozinho (Exemplo 1). Em todos os casos, os custos do catalisador para as opções de leito fixo são menores que para o CD-DelB.

Em resumo, as comparações nas mesmas condições de fracionamento (94 bandejas teóricas e razão de refluxo = 4,5) são:

Tabela 5

Caso	exemplo comparativo 2 leito fixo apenas	Exemplo 2a leito fixo, com arraste lateral	exemplo comparativo 1A CD-DeIB	exemplo 3C leito fixo com H ₂ /CO e arrasto lateral
recuperação de N-buteno	90,33	93,9	76,1	95,1
	algun aperiçoamento pos- sível com estágios aumenta- dos e/ou refluxo	algun aperiçoamento possível com estágios aumentados e/ou refluxo	pode aperiçoar para 93% com estágios au- mentados (35 mais) ou refluxo (38% mais)	pode aumentar para 98%, se permitido que isobuti- leno aumente na parte inferior ou uso de estágios aumentados e/ou refluxo

Conforme será aparente aos versados na arte, vários aspectos e funções descritos acima e outros ou alternativas dos mesmos podem ser desejavelmente combinados em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Adicionalmente, várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos não previstos ou não antecipados podem ser subsequentemente realizados pelos versados na arte, os quais são englobados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente de C4 contendo 1-buteno e 2-buteno, compreendendo:

5 mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação,

 hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno, pelo que produzindo um efluente de hidroisomerização,

10 passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno,

 retirada de uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em uma localização acima do ponto de alimentação, onde a razão em peso de 1-buteno em 2-buteno é alta, e

 combinando a corrente de reciclo com pelo menos uma corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização.

20 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de C4 compreende adicionalmente butadieno, compreendendo adicionalmente hidrogenação da corrente de C4 antes ou durante mistura da corrente de C4 com a primeira corrente de hidrogênio para reduzir o teor de butadieno da corrente de C4 para não mais de cerca de 1% em peso.

25 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, onde a corrente de reciclo é misturada com a corrente de C4 após hidrogenação.

 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de reciclo é retirada na elevação da coluna na qual a concentração de 1-buteno estaria a um máximo, se nenhuma corrente de reciclo fosse retirada.

30 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, compreendendo adicionalmente mistura da corrente da parte inferior com um reagente de metátese apropriado para formar uma corrente de alimentação de metátese,

e alimentação da corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reagindo o 2-buteno com o reagente de metátese para formar um produto de metátese.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 2, compreendendo adicionalmente, mistura da corrente da parte inferior com um reagente de metátese apropriado para formar uma corrente de alimentação de metátese, e alimentação da corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reação de 2-buteno com o reagente de metátese para formar um produto de metátese.

10 7. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde o reagente de metátese compreende etileno e o produto de metátese compreende propileno.

15 8. Processo de acordo com a reivindicação 3, onde a corrente de C4 inclui C5 e/ou componentes mais pesados, compreendendo adicionalmente remoção de C5 e/ou componentes mais pesados do efluente de hidroisomerização, antes de passar o efluente de hidroisomerização através da coluna de fracionamento.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 5, compreendendo adicionalmente purificação de uma dentre corrente da parte inferior e corrente de alimentação de metátese, antes da alimentação da corrente de alimentação de metátese ao reator de metátese.

25 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, compreendendo adicionalmente alimentação de uma segunda corrente de hidrogênio ao reator de hidroisomerização em um local a jusante do ponto de alimentação da primeira corrente de hidrogênio.

 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, compreendendo adicionalmente alimentação de uma terceira corrente de hidrogênio ao reator de hidroisomerização em um local a jusante do ponto de alimentação da segunda corrente de hidrogênio.

30 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a primeira corrente de hidrogênio compreende, adicionalmente, monóxido de carbono.

 13. Processo de acordo com a reivindicação 10, onde pelo me-

nos uma das primeira e segunda correntes de hidrogênio compreende adicionalmente monóxido de carbono.

14. Processo de acordo com a reivindicação 11, onde pelo menos uma das primeira, segunda e terceira correntes de hidrogênio compreende monóxido de carbono.

15. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde a primeira corrente de hidrogênio compreende adicionalmente monóxido de carbono.

16. Processo de acordo com a reivindicação 5, compreendendo adicionalmente separação do produto de metátese dos componentes mais pesados e combinação da corrente de componente pesado com o efluente de hidroisomerização.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de reciclo é retirada na elevação da coluna de fracionamento, onde a força de acionamento para a hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno seria de pelo menos 85% da força de acionamento máxima dentro da coluna, se nenhuma corrente de reciclo fosse retirada.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de reciclo é retirada na elevação da coluna de fracionamento, onde a força de acionamento para a hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno seria de pelo menos 90% da força de acionamento máxima dentro da coluna, se nenhuma corrente de reciclo fosse retirada.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde o catalisador de hidroisomerização no reator de hidroisomerização de leito fixo compreende um metal do grupo VIII em um suporte.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, onde o catalisador de hidroisomerização inclui um aditivo selecionado do grupo consistindo em ouro, prata e metais alcalinos.

21. Processo para produção de propileno de uma corrente de C4 contendo butadieno, 1-buteno e 2-buteno, compreendendo:

mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para hidrogenar butadieno e formar uma corrente de alimentação possuindo um teor de butadieno de não mais de cerca de 1% em peso,

hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização,

- 5 passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno,

- retirada da corrente de reciclo da coluna de fracionamento em
10 uma localização na coluna onde a razão em peso de 1-buteno para 2-buteno está a um máximo,

 combinação da corrente de reciclo com pelo menos uma dentre corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização,

- 15 mistura da corrente da parte inferior com etileno para formar uma corrente de alimentação de metátese, e

 alimentação da corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reação de 2-buteno com o etileno para formar propileno.

22. Aparelho para a conversão preferencial em 2-buteno de uma
20 corrente de alimentação contendo hidrogênio e compostos de C4 incluindo 1-buteno e 2-buteno, compreendendo:

 um reator de hidroisomerização configurado para conter um catalisador de hidroisomerização para conversão de pelo menos uma porção do 1-buteno na corrente de alimentação em 2-buteno,

- 25 uma coluna de fracionamento para separação da corrente de alimentação hidroisomerizada em uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno,

- um arrasto lateral próximo à parte superior da coluna de fracio-
30 namento para remoção de uma corrente de reciclo, e

 uma entrada de reciclo para combinar a corrente de reciclo com a corrente de alimentação a jusante do catalisador de hidroisomerização.

FIG. 1

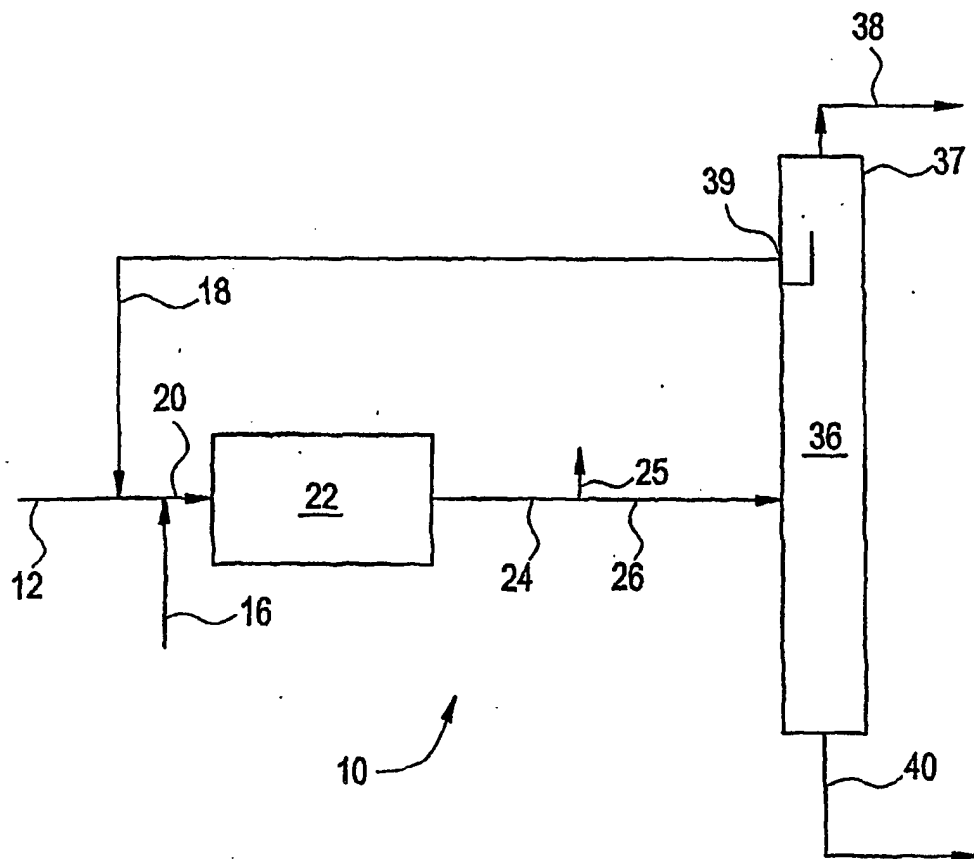


FIG. 2

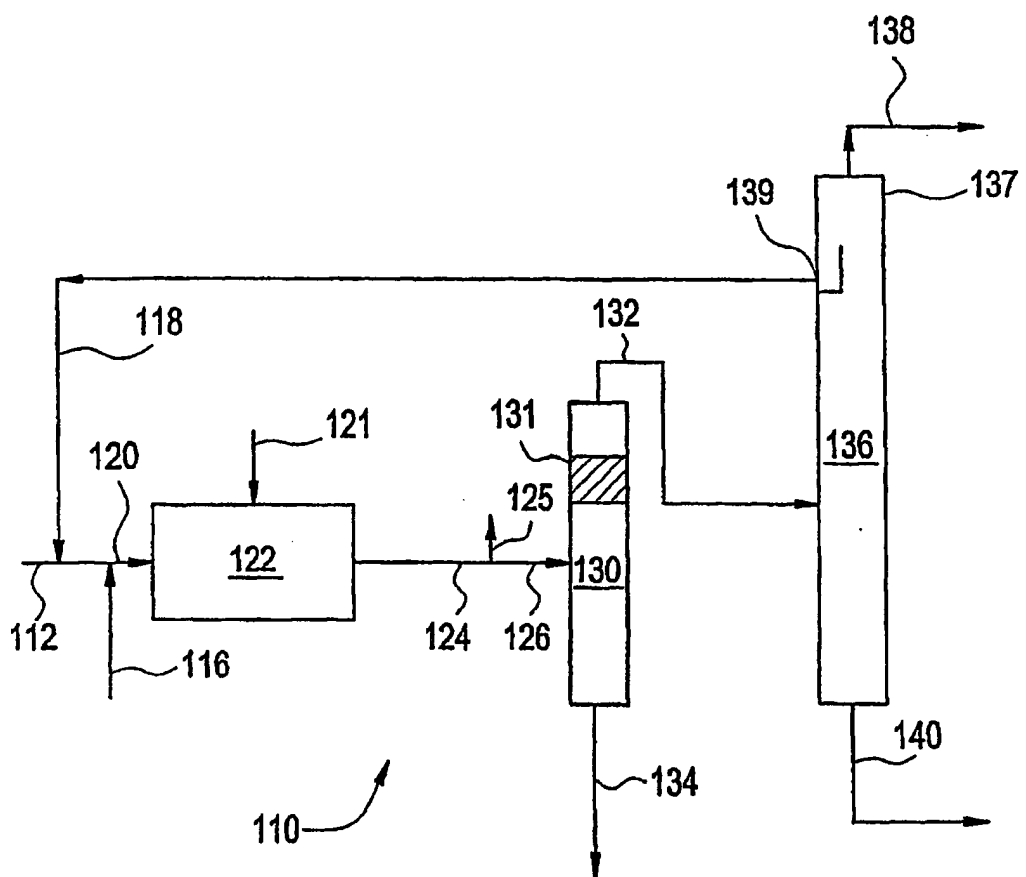


FIG. 3

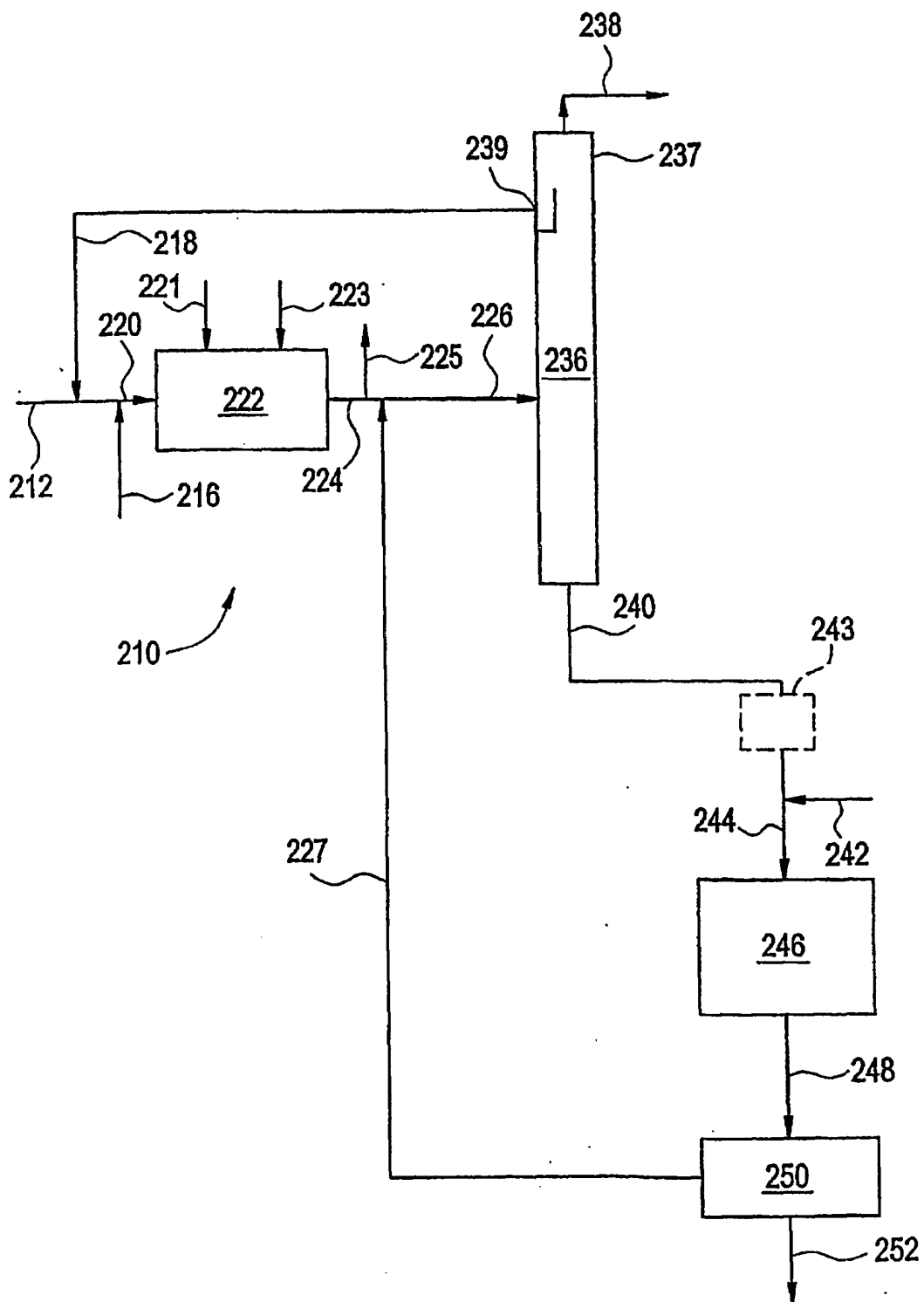


FIG. 4

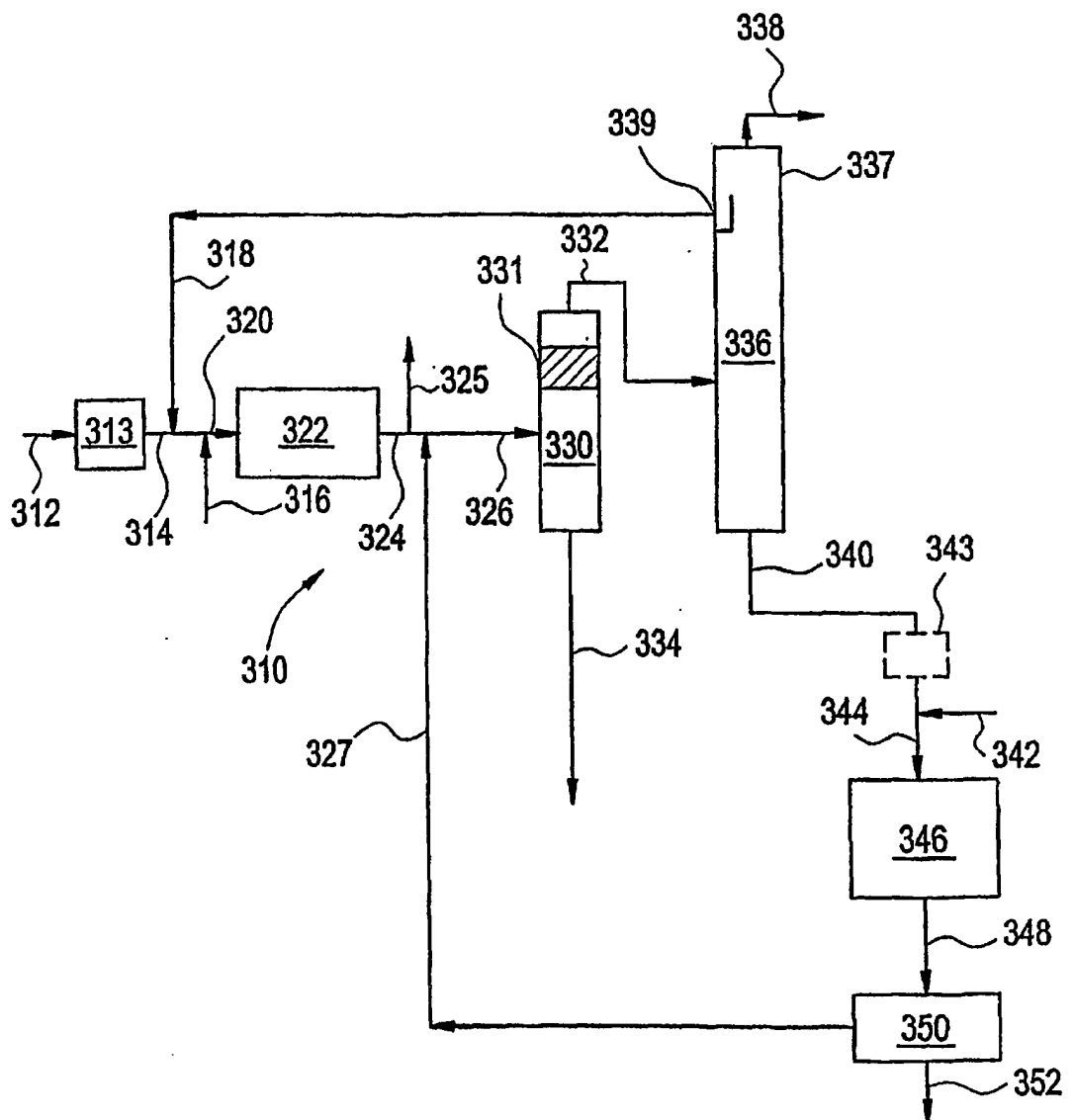


FIG. 5

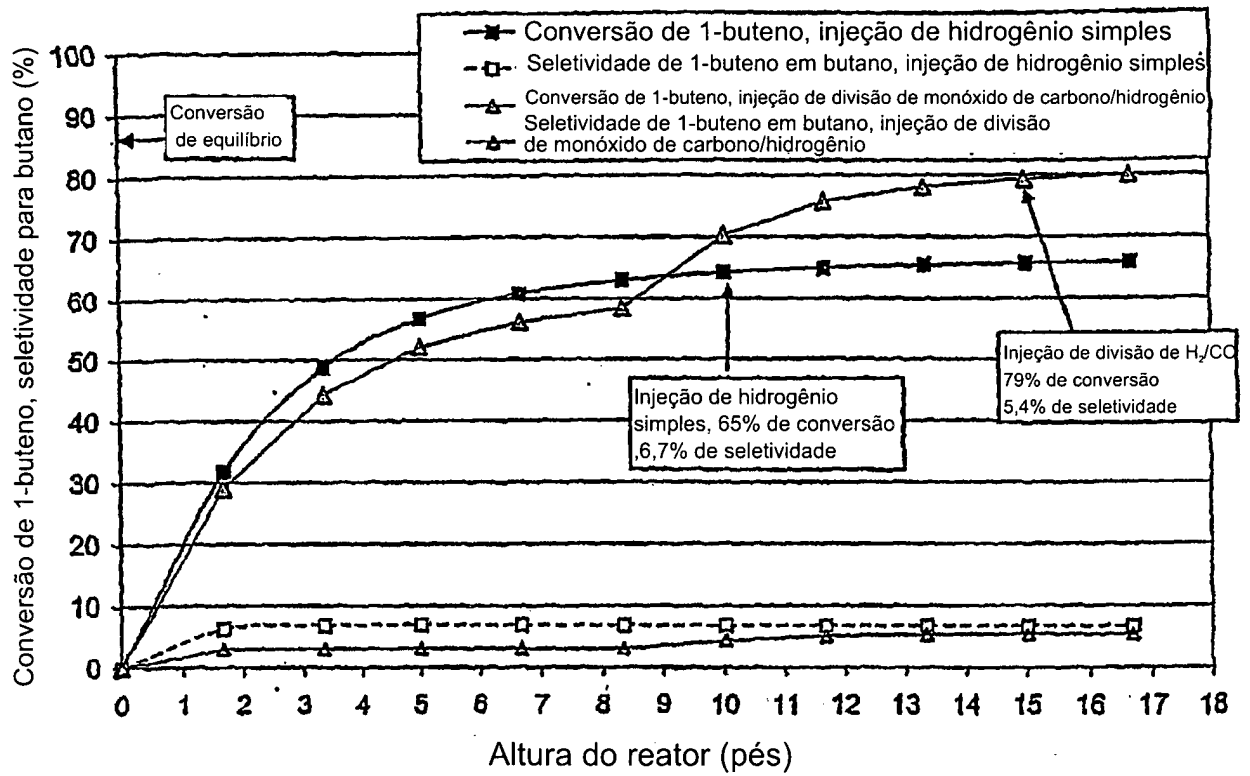


FIG. 6

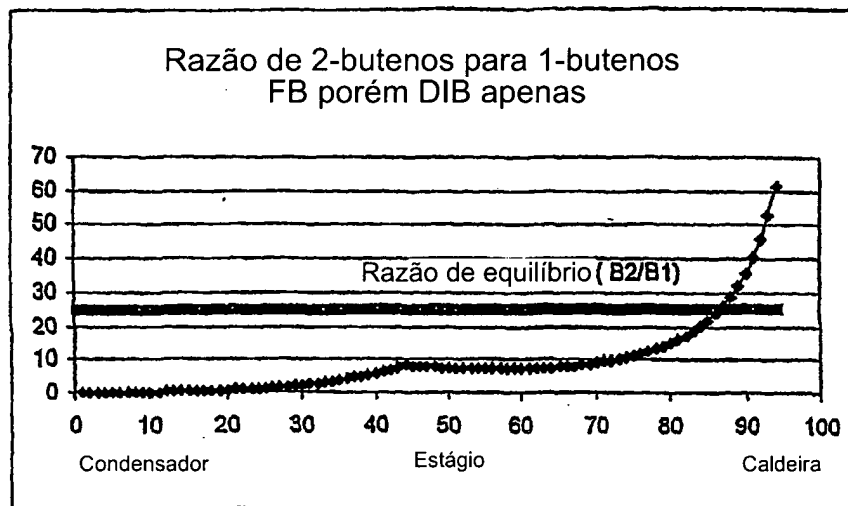


FIG. 7

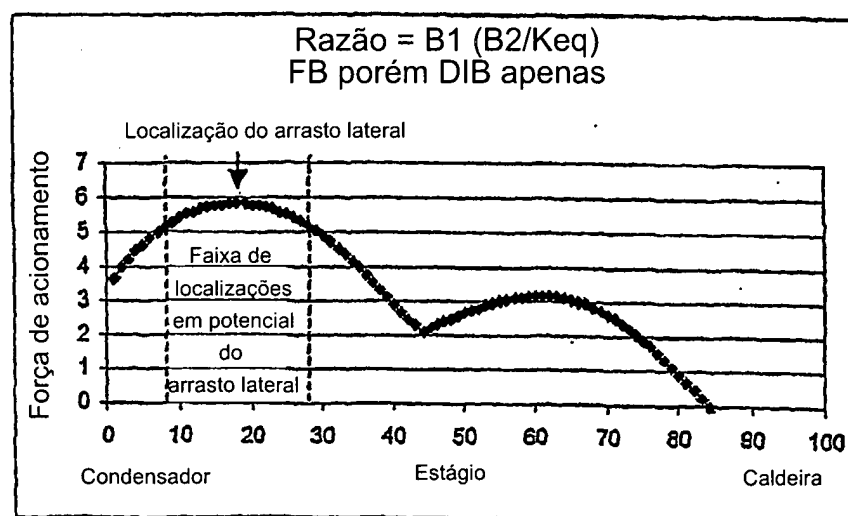
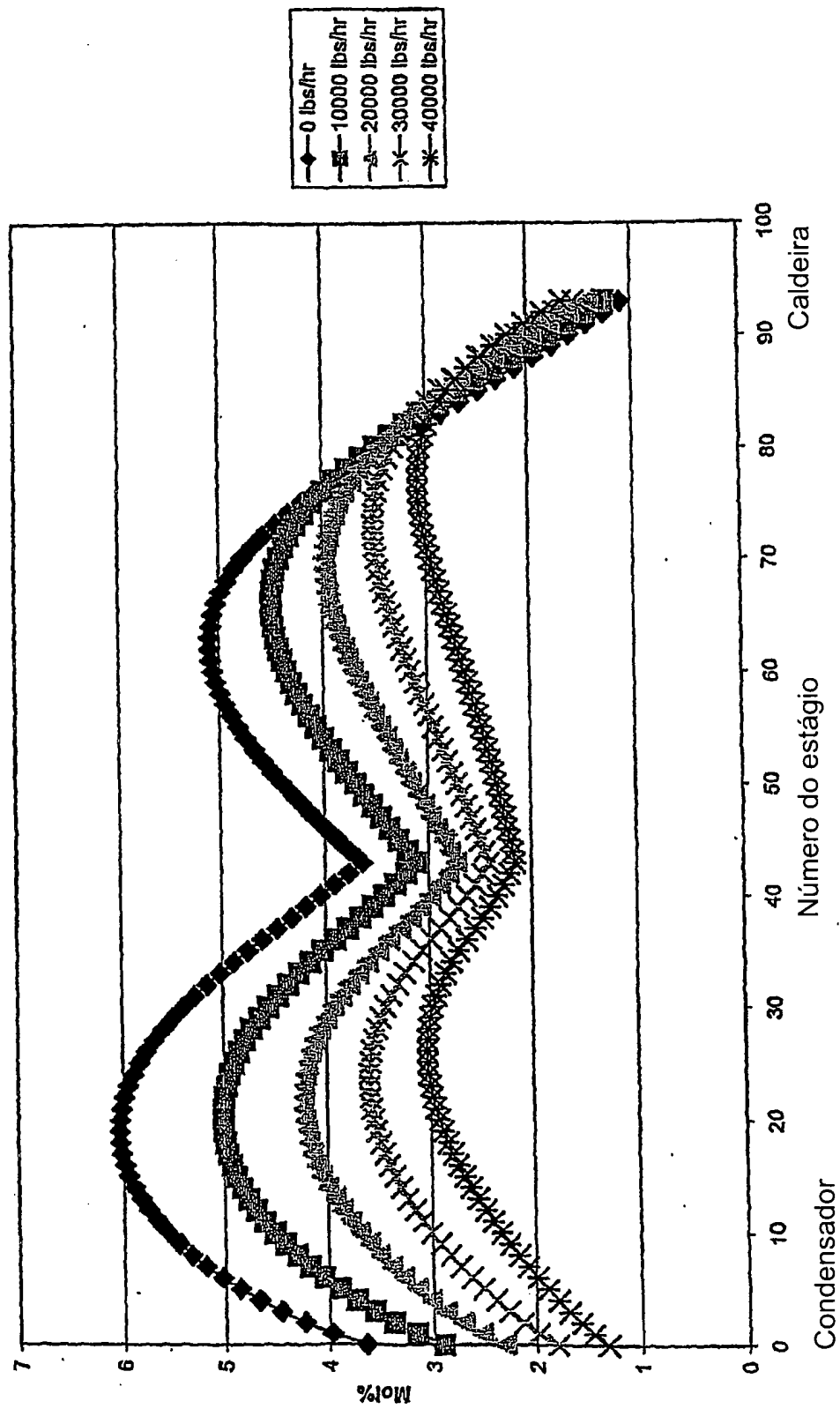


FIG. 8

Variação do perfil de composição de 1-buteno com razão de arrasto lateral



RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE LIGAÇÃO DUPLA DE BUTENOS"**.

A presente invenção refere-se a um processo para conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente contendo compostos de C4 incluindo 1-buteno e 2-buteno. O processo envolve mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação, hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção de 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização, passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento, para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno, retirada de uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em uma localização acima do ponto de alimentação onde a razão em peso de 1-buteno em 2-buteno é alta e combinação da corrente de reciclo com pelo menos uma dentre a corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização. Também é revelado um aparelho correspondente.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE LIGAÇÃO DUPLA DE BUTENOS**".

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se à hidroisomerização de ligação
5 dupla de olefinas C4.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

Em muitos processos é desejável a obtenção da isomerização
de ligações duplas dentro de uma dada molécula. A isomerização de ligação
dupla é o movimento da posição da ligação dupla dentro de uma molécula
10 sem alteração da estrutura da molécula. Isso é diferente da isomerização em
esqueleto, onde a estrutura muda (mais tipicamente representando a interal-
teração entre a forma iso e a forma normal). A isomerização em esqueleto
prossegue por um mecanismo completamente diferente daquele da isomeri-
zação de ligação dupla. A isomerização em esqueleto ocorre tipicamente
15 empregando um catalisador ácido promovido.

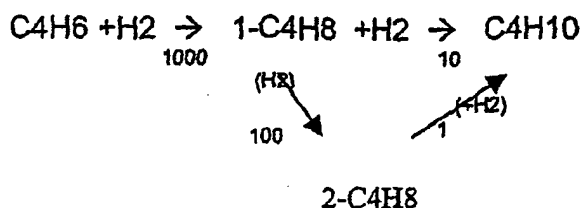
Existem dois tipos básicos de isomerização de ligação dupla, a
saber, hidroisomerização e não hidroisomerização. A primeira emprega pe-
quenas quantidades de hidrogênio sobre catalisadores de metal nobre (tais
como, Pt ou Pd) e ocorre em temperaturas moderadas, enquanto a última é
20 isenta de hidrogênio e emprega tipicamente catalisadores de óxido de metal
básico em temperaturas mais altas.

A hidroisomerização de ligação dupla em temperaturas modera-
das é a mais usada para maximizar a olefina interior (2-buteno, por exemplo,
em oposição a 1-buteno) uma vez que o equilíbrio termodinâmico favorece a
25 olefina interior em temperaturas mais baixas. Essa tecnologia é empregada
quando existe uma reação que favorece a olefina interior em relação à alfa
olefina. A etilenólise de 2-buteno para fabricar propileno é uma tal reação. A
reação de etilenólise (metátese) é 2-buteno + etileno -> 2 propilenos. Etileno
e 1-buteno não reagem. Quando em uma mistura de olefinas C4 normais, 2-
30 buteno puder ser maximizado, então a reação em propileno será maximiza-
da.

É bem conhecido que as reações de hidroisomerização de liga-

ção dupla ocorrem simultaneamente com as reações de hidrogenação. Em muitas aplicações comerciais, uma carga com moléculas altamente insaturadas (acetilênicos e/ou dienos) é processada sobre um leito fixo de catalisador de metal nobre suportado, na presença de hidrogênio. Por exemplo, a

5 reação de butadieno sobre os catalisadores de metal nobre pode ser resumida na seqüência de reação mostrada abaixo:



A reação de hidrogenação primária de butadieno mais hidrogênio forma 1-buteno. Ela prossegue rapidamente sobre os catalisadores (razão relativa equivalente a 1.000). Na presença de hidrogênio, duas reações

10 ocorrem com 1-buteno. Uma é a hidroisomerização de 2-buteno (razão relativa de 100). Essa reação requer a presença de hidrogênio para prosseguir, porém não consome hidrogênio. A outra reação é hidrogenação em butano normal (razão relativa de 10). A reação final é a hidrogenação de 2-buteno diretamente em butano normal. Essa é a reação mais lenta (razão relativa de

15 1) e essencialmente pode ser abandonada. Sob condições normais sobre os catalisadores de metal nobre, é esperado que a seletividade da conversão de 1-buteno seja de 90% para 2-buteno e 10% para n-butano. O último representa uma perda de olefinas e é indesejável.

As reações de hidroisomerização e hidrogenação são conhecidas por serem realizadas em reatores de leito fixo. A Patente US número 3.531.545 descreve um processo e método para isomerização de ligação

20 dupla consistindo na mistura de uma corrente de hidrocarboneto contendo 1-olefinas e pelo menos um composto contendo enxofre com hidrogênio, aquecimento da corrente de hidrocarboneto/hidrogênio misturados em temperaturas de reação, contatando a corrente com um catalisador de metal nobre

25 e então recuperando as 2-olefinas como um produto. O processo descrito nessa patente utiliza enxofre como um aditivo para reduzir a tendência a hidrogenação do catalisador e assim aumentar a hidroisomerização. Enxofre

mostrou estar presente tanto na alimentação, adicionado à alimentação ou adicionado à corrente de hidrogênio.

É conhecido o emprego de uma torre de fracionamento de hidrocarboneto em combinação com um reator de hidrogenação de leito fixo. Na Patente US número 6.072.091, é usada uma coluna de destilação em combinação com pelo menos uma zona de reação de hidrogenação. A zona de reação de hidrogenação está associada à seção de retificação da coluna de destilação. Mais especificamente, os hidrocarbonetos são removidos da seção de retificação da coluna para hidrogenar pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos acetilênicos e diolefínicos contidos lá. O efluente da zona de reação é então reintroduzido na seção de retificação da coluna de destilação.

É conhecida a realização de uma reação de hidroisomerização dentro de uma torre de destilação catalítica. Na Patente US número 5.087.780 (Arganbright), é descrito um processo para isomerização de butenos em uma corrente de hidrocarboneto C4 mista. Uma corrente contendo 1-buteno, 2-buteno e pequenas quantidades de butadieno é alimentada a uma torre de destilação catalítica contendo um catalisador de Pd. Uma pequena quantidade de hidrogênio é também alimentada à torre. O 1-buteno, estando entre os mais voláteis dos C4s, tem movimento ascendente, enquanto 2-buteno, sendo menos volátil, tende a um movimento descendente na torre. O catalisador está localizado na zona com concentrações maiores de 2-buteno e ocorre a hidroisomerização de 2-buteno em 1-buteno. 2-buteno residual na parte inferior pode ser reciclado para a torre. Se isobutileno for parte de uma mistura de alimentação, ele também terá movimento ascendente com o 1-buteno.

Na Patente US número 6.242.661 é revelado um processo para separação de isobutileno dos butenos normais. Esse processo também emprega um processo de destilação catalítica incorporando a reação de hidroisomerização. Uma mistura de butenos normais e isobutilenos é alimentada à torre, juntamente com uma quantidade pequena de hidrogênio. A torre contém um catalisador de Pd localizado dentro das estruturas de destilação den-

tro da torre. Nesse processo, o catalisador está localizado na seção superior da torre em múltiplos leitos catalíticos. Conforme o fracionamento ocorre, o isobutileno tem movimento ascendente. 1-Buteno (também um componente volátil) tende a mover com isobutileno. Uma vez que o sistema não emprega
5 um catalisador de isomerização em esqueleto, o isobutileno tem movimento não afetado através da torre. Contudo, a hidroisomerização ocorre nas regiões de 1-buteno alto e 1-buteno é convertido em 2-buteno. Esse 2-buteno é menos volátil e tem movimento ascendente em relação à torre. Desse modo, isobutileno relativamente puro é obtido na parte superior, uma vez que 1-
10 buteno é reagido e tem movimento ascendente como o 2-buteno.

Todos os processos acima produzem uma corrente que é concentrada em 2-buteno. Na reação de etilenólise (metátese) de 2-buteno para formar propileno, sabe-se que o isobutileno não é um componente de alimentação desejado. Isobutileno e etileno não reagirão. Isobutileno e 2-bu-
15 teno reagirão para formar propileno e 2-metil-2-buteno. Essa reação possui um efeito negativo na seletividade de propileno da reação de etilenólise e não é desejável. Assim, na maioria dos casos, é preferível remover o isobutileno de uma corrente de 2-buteno antes da reação com etileno.

É conhecido o emprego de um desisobutilenizador de destilação catalítica (CD-DelB) para preparar uma corrente de 2-buteno para um reator de metátese (etilenólise). De modo semelhante à Patente US número 6.242.661 referida acima, um CD-DelB removerá isobutileno na parte superior, enquanto maximizando o fluxo de 2-buteno fora da parte inferior, conforme o 1-buteno é hidromerizado para formar 2-buteno. A torre conterà, tipicamente, estruturas alternadas de catalisador e fracionamento acima do ponto de alimentação e estruturas de fracionamento abaixo do ponto de ali-
25 mentação. De modo geral, existem cerca de quatro seções catalíticas na torre. Hidrogênio é adicionado abaixo do ponto de alimentação, a fim de que esteja suficientemente disperso, quando alcançar o ponto de alimentação.

30 O CD-DelB nesse emprego realiza duas funções. Ela hidroisomeriza o 1-buteno em 2-buteno para aperfeiçoar a recuperação de 2-buteno e maximizar a produção de propileno e também hidrogena as pequenas

quantidades restantes de butadieno após a hidrogenação seletiva, de modo a reduzir o teor de butadieno, que é um veneno para o catalisador de metátese. Em uma torre CD-DelB, o isobutano e isobutileno são os componentes mais voláteis e tendem a ascender na torre. O 2-buteno e o n-butano são os
5 menos voláteis e tendem a descender. O 1-buteno e butadieno possuem volatilidade intermediária e ascenderão ou descenderão dependendo da operação da torre. Se a torre for projetada de modo que o 1-buteno ascenda, ele entrará em contato a seção catalítica e será hidroisomerizado em 2-buteno ao limite do equilíbrio de 1-buteno/2-buteno na torre. O 2-buteno formado da
10 hidroisomerização de 1-buteno tende a mover descendente e o 1-buteno remanescente continua a mover ascendente. As seções de fracionamento da torre separam 2-buteno de 1-buteno.

O butadieno que entra no CD-DelB é ligeiramente menos volátil que 1-buteno. Algum buteno tem movimento ascendente onde ele é hidro-
15 genado sobre o catalisador. O produto primário da hidrogenação é 1-buteno. Contudo, uma porção do butadieno que tem movimento ascendente é "completamente" hidrogenada em n-butano. Isto constitui em uma perda de n-butenos e assim uma perda de alimentação para uma unidade de metátese. Uma parte do butadieno tem movimento descendente com o produto primário
20 2-buteno. Esse butadieno não é reagido, uma vez que ele não entra em contato com o catalisador. O butadieno pode estar presente em níveis não mais que muito baixos nas partes inferiores, se o 2-butadieno for alimentado a uma unidade de metátese.

A Patente US número 6.420.619 é dirigida a um processo onde
25 são empregadas ambas uma unidade de destilação catalítica-hidrogenação de "extremidade traseira" e uma torre desisobutilizadora de destilação catalítica. Esse conceito substitui as unidades de hidrogenação seletivas de leito fixo, normalmente associadas aos sistemas de fracionamento da planta de etileno. Existem unidades de leito fixo tipicamente separadas para as fra-
30 ções de C₃, C₄ e C₅ para remover os acetilênicos e diolefinas em níveis inferiores antes do processamento adicional. O sistema da Patente US número 6.420.619 emprega uma carga de alimentação de hidrocarboneto C₃ a C₆

de um craqueador a vapor ou unidade FCC. Na seção CDHydro de "extremidade traseira", as torres de destilação catalíticas são empregadas para hidrogenar acetilênicos e diolefinas na corrente incluindo butadieno, metil acetileno e propadieno e produzem uma corrente de produto de propileno.

- 5 As partes inferiores da torre produzem uma corrente C_4+ que é então enviada a um sistema de fracionamento que inclui um desbutanizador. A corrente da parte superior de C_4 de um desbutanizador é direcionada para um CD-DelB onde ocorre a hidroisomerização. Além da alimentação de C_4 ao desbutanizador, existe um reciclo C_5+ do sistema de fracionamento a jusante
- 10 seguindo a unidade de metátese.

Três vantagens do sistema revelado na Patente US número 6.420.619 são:

1. reciclo da corrente C_5+ a partir da unidade de metátese permite uma conversão de reciclo maior de butenos, uma vez que o sistema convencional emprega um arrasto lateral de C_4 do despropilenizador que se
- 15 destina ao reciclo de 2-buteno não convertido de volta para o reator de metátese,
2. a remoção das partes pesadas impede a formação na corrente de reciclo, e
- 20 3. um catalisador pode ser empregado no desbutanizador podendo também ser usado para remover seletivamente quaisquer traços de butadieno.

Uma desvantagem de um sistema CD-DelB convencional é que grandes quantidades de catalisador devem ser usadas. Outra desvantagem,

25 conforme indicado cima, é que a fim de saturar o butadieno, a torre de fracionamento deve ser projetada para impulsionar o butadieno para acima sobre o catalisador. Isso resulta em uma torre grande e cara, com refluxo muito alto. Uma terceira desvantagem é que, quando a parte inferior da torre for usada como uma corrente de alimentação para a unidade de metátese, será

30 preciso que a quantidade de isobutileno na parte inferior seja pequena, pelo que, resultando em custos de operação muito altos para reebulição e condensação.

Uma alternativa ao CD-DelB para obtenção de uma corrente de alimentação de 2-buteno é um sistema que emprega uma unidade de hidroisomerização de leito fixo a montante de uma unidade de hidrogenação seletiva. A unidade de hidrogenação seletiva primeiro remove o butadieno para
5 abaixar os níveis. Então a corrente de alimentação de C4 efluente é alimentada ao segundo reator de leito fixo e hidrogênio é introduzido. Na unidade de leito fixo o 1-buteno na corrente hidroisomeriza em 2-buteno e a pequena quantidade de butadieno que permanece reage. O efluente então vai para a torre de fracionamento convencional onde o isobutileno e o isobutano são
10 separados na parte superior e o 2-buteno segue para a parte inferior onde entra em um tambor de desengajamento onde qualquer excesso de hidrogênio é ventilado. O restante da parte inferior é usado para a unidade de metátese. Esse processo requer menos catalisador que a unidade CD-DelB em razão das forças de acionamento maiores para o leito fixo. A torre de fracio-
15 namento pode se projetada para permitir que mais isobutileno passe para os efluentes da parte inferior, assim economizando na operação e no capital, uma vez que uma torre menor pode ser usada. A desvantagem do sistema de leito fixo é que a quantidade de n-butenos recuperados é ligeiramente inferior em relação ao uso de CD-DelB.

20 A Patente US número 6.686.510 se refere à produção de isobutileno e propileno de alta pureza a partir de frações de hidrocarboneto possuindo quatro átomos de carbono. O processo revelado nesse documento compreende três estágios sucessivos, a saber: 1) a hidrogenação seletiva de butadieno com isomerização de 1-buteno em 2-buteno até o equilíbrio ter-
25 modinâmico; 2) a separação por destilação em uma fração superior contendo isobutileno e uma fração inferior contendo 2-buteno e butano, e 3) a metátese da fração de 2-buteno com etileno para produzir propileno.

Assim, vários sistemas são conhecidos para preparação de correntes de 2-buteno para uso como correntes de alimentação para uma uni-
30 dade de metátese. Seria útil o desenvolvimento de um método e aparelho para a hidroisomerização seletiva de 1-buteno a 2-buteno que possui eficiência aperfeiçoada em relação aos sistemas conhecidos anteriormente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É provido um processo para hidroisomerização de ligação dupla para aumento da seletividade de 2-buteno sobre 1-buteno. O processo aumenta o rendimento de 2-butenos de uma dada corrente de alimentação de C4 e produz uma corrente de 2-buteno contendo uma concentração menor de butadieno, pelo que resultando em menos fuligem do catalisador a montante durante um processo subsequente, tal como metátese.

A invenção em uma forma preferida é um processo para a conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente de C4 contendo 1-buteno e 2-buteno, compreendendo mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação, hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção de 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização, passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno, retirando uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em um local acima do ponto de alimentação, onde a razão em peso de 1-buteno para 2-buteno é alta e combinando a corrente de reciclo com pelo menos uma da corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização. A retirada preferivelmente aconteceria em uma elevação na coluna, na qual a concentração de 1-buteno estaria a um máximo, se a etapa de retirada a corrente de reciclo fosse eliminada.

Em uma concretização preferida, a corrente de alimentação compreende adicionalmente butadieno e o método adicional compreende hidrogenação da corrente de alimentação a montante do reator de hidroisomerização para reduzir o teor de butadieno da corrente de C4 para não mais que cerca 1% em peso. A corrente de reciclo é preferivelmente misturada com a corrente de alimentação após a corrente de alimentação ter sido hidrogenada.

Em outra forma, o processo compreende, adicionalmente, mistu-

ra da corrente da parte inferior com um reagente de metátese apropriado para formar uma corrente de alimentação de metátese e alimentando a corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reagindo 2-butenos com o reagente de metátese para formar um produto de metátese.

- 5 Geralmente, o reagente de metátese compreende etileno e o produto de metátese compreende propileno.

Algumas vezes, a corrente de alimentação inclui adicionalmente C5 e/ou componentes mais pesados e o método compreende adicionalmente, remoção de C5 e/ou componente mais pesado do efluente de hidroisomerização antes do fracionamento. Em alguns casos, a corrente da parte inferior ou a corrente de alimentação de metátese é purificada antes da corrente de alimentação de metátese ser remetida ao reator de metátese.

Em uma concretização, uma segunda corrente de hidrogênio é alimentada ao reator de hidroisomerização em uma localização a jusante do ponto de alimentação da primeira corrente de hidrogênio. Em alguns casos, uma terceira corrente de hidrogênio é alimentada à coluna de fracionamento em um local a jusante do ponto de alimentação da segunda corrente de hidrogênio. Um, duas ou todas as três correntes de hidrogênio podem opcional e adicionalmente conter monóxido de carbono.

20 Em outra forma, o método compreende, adicionalmente, a etapa de separação do produto de metátese dos componentes mais pesados para formar uma corrente de componente pesada e combinação da corrente de componente pesada com o efluente de hidroisomerização.

De modo geral, a corrente a montante e a corrente a jusante contêm, cada uma, pequenas quantidades de 1-butenos. Em alguns casos, a razão de fluxo de 1-butenos na corrente a montante é maior que a razão de fluxo de 1-butenos na corrente a jusante. Em outros casos, a razão de fluxo de 1-butenos na corrente a jusante é maior que a razão de fluxo de 1-butenos na corrente a montante. O catalisador de hidroisomerização no reator de hidroisomerização de leito fixado freqüentemente compreende um metal do grupo VIII em um suporte. Um aditivo de ouro, prata e/ou metais alcalinos pode também ser incluído.

Outra concretização é um aparelho para conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente de alimentação contendo hidrogênio e compostos de C4, incluindo 1-buteno e 2-buteno. O aparelho compreende um reator de hidroisomerização configurado para conter um catalisador de hidroisomerização para conversão de pelo menos uma porção de 1-buteno na corrente de alimentação em 2-buteno, uma coluna de fracionamento para separação da corrente de alimentação hidroisomerizada em uma corrente a montante compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente a jusante compreendendo 2-buteno, um arrasto lateral próximo à parte superior da coluna de fracionamento, para remover uma corrente de reciclo e uma entrada de reciclo para combinação da corrente de reciclo com a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização.

A invenção compreende, conseqüentemente, as várias etapas e a relação de uma ou mais de tais etapas entre si e o aparelho possuindo as características, propriedades e relação dos elementos exemplificados na revelação detalhada a seguir.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é um desenho esquemático de uma primeira concretização, onde uma corrente de 2-buteno é produzida.

A figura 2 é um desenho esquemático de uma segunda concretização, onde uma corrente de 2-buteno é produzida com compostos C5+ sendo removidos antes do fracionamento dos compostos de C4.

A figura 3 é um desenho esquemático de uma concretização, onde uma corrente de 2-buteno é produzida e usada como a corrente de alimentação em uma reação de metátese.

A figura 4 é um desenho esquemático de outra concretização, na qual uma corrente de 2-buteno é produzida e usada como a corrente de alimentação em uma reação de metátese.

A figura 5 é um gráfico mostrando a conversão e perfis de seletividade para hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno.

A figura 6 é um gráfico mostrando a razão de 1-butenos para 2-butenos em uma torre desisobutilenizadora que está a montante de um rea-

tor de leito fixo.

A figura 7 é um gráfico mostrando a força de acionamento nos vários estágios em uma torre desisobutilenizadora que não possui um arrasto lateral para remoção de 2-butenos próximo à parte superior da coluna.

- 5 A figura 8 é um gráfico mostrando o teor de 1-buteno nos vários estágios de uma torre desisobutilenizadora quando não existe arrasto lateral da parte superior da coluna e quando os arrastos laterais das várias razões de fluxo são empregados.

Descrição Detalhada da Invenção

- 10 A invenção provê um aparelho e método para obtenção de rendimentos aperfeiçoados de 2-buteno de uma corrente de C4 quando comparada às técnicas conhecidas anteriormente. De acordo com a invenção, um reator de hidroisomerização de leito fixo é empregado em conjunto com uma torre desisobutilenizadora. Um arrasto lateral é removido da torre em um local onde a força de acionamento para a reação de hidroisomerização em 2-bteno é alta e esse arrasto lateral é reciclado para o reator de hidroisomeri-
- 15 zação de leito fixo.

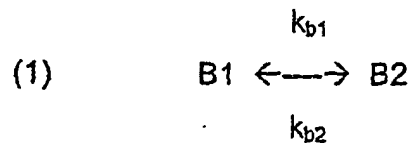
- Com referência aos desenhos e primeiro à figura 1 são mostrados um aparelho e processo para produção de uma corrente de 2-buteno de
- 20 uma corrente de C4. A corrente de C4 contém 1-buteno e 2-buteno e tipicamente também contém butadieno e butano. Essa corrente freqüentemente também contém algum C5 e materiais de peso molecular mais alto. O processo total é denominado como 10. Uma corrente de C4, que é designada como 12, é combinada com uma corrente de reciclo 18, para formar uma
- 25 corrente 20, que é alimentada a um reator de hidroisomerização de leito fixo 22. Uma corrente de alimentação de C4 típica ao reator 22 contém 2-50 partes em peso de 1-buteno, 2-50 partes em peso de 2-buteno, 2-50 partes em peso de isobutileno, 2-50 partes em peso de isobutano, 2-50 partes em peso de n-butano e 0-1 parte em peso de butadieno, as partes totais em peso
- 30 sendo de 100. Em qualquer caso, butadieno não representa mais do que 1.500 ppm. O hidrogênio na corrente 16 é alimentado diretamente ao reator de hidroisomerização 22 ou é combinado com correntes 12 e 18 para formar

a corrente 20. No reator de hidroisomerização 22, 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno. Pressões de reator típicas são de 200-3000 kPa (2-30 bar) e geralmente de 500-18000 kPa (5-18 bar). As temperaturas típicas da entrada do reator são de 26,66°C a 121,11°C (80-250°F) e usualmente 48,88°C a 82,22°C (120 a 180°F). Hidrogênio e outros não condensáveis são ventilados da corrente de efluente do reator 24 para a corrente 25. Qualquer catalisador de hidroisomerização apropriado pode ser empregado. Exemplos de tais catalisadores são metais nobres (Pd) suportados em alumina. Os aditivos aos metais incluindo Ag, Au, etc. podem ser usados para modificar a características de reação. O restante do efluente do reator, na corrente 26, é alimentado a uma torre desisobutilenizadora 36. Temperaturas de torre típicas são de 26,66°C a 104,44°C (80-220°F) e usualmente de 37,77°C a 71,11°C (100 – 160°F). Pressões de reator típicas são de 200-1200 kPa (2-12 bar) e geralmente de 300-800 kPa (3-8 bar). A corrente a jusante 38 da torre desisobutilenizadora 36 contém isobutileno e isobutano. Pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno tipicamente estão incluídas na corrente a jusante 38. A corrente a jusante 40 contém a maioria de 2-buteno.

De acordo com a invenção, uma porção do líquido é removida da extremidade superior 37 da coluna em um arrasto lateral superior 39. O arrasto lateral 39 preferivelmente constitui a corrente de reciclo 18, que é combinada com a corrente de alimentação 12 conforme é indicado acima, pelo que, provendo conversão adicional do 1-buteno presente na corrente 18 no reator de hidroisomerização 22. Como resultado do arrasto lateral 39, a concretização da figura 1 utiliza significativamente menos catalisador que o processo CD-DelB convencional. Adicionalmente, a concretização da figura 1 converte mais do 1-buteno originário da corrente 12 de alimentação de C4 em 2-buteno, comparado ao sistema convencional empregando um leito fixo e torre de fracionamento, onde nenhum arrasto lateral é empregado.

O arrasto lateral 39 preferivelmente é posicionado em elevação na torre desisobutilenizadora 36, onde a concentração de 1-buteno seria a maior se nenhum arrasto lateral fosse incluído. Tipicamente, isto está próxi-

mo da parte superior da coluna. Para determinar a elevação apropriada para o arrasto lateral em um sistema específico, o ponto de força de direcionamento máximo para a reação de hidroisomerização é determinado em condições nas quais a coluna é ajustada para operar. A reação entre 1-buteno e 2-buteno pode ser representada pela equação (1) onde B1 é 1-buteno, B2 é 2-buteno, k_{b1} é a reação k para B1 a B2 e k_{b2} é a reação k para B2 a B1.



A razão de reação é a reação k vezes a concentração do reagente. A razão de reação k 's, o coeficiente de equilíbrio K_{eq} , é igual à razão de k_{b1} para k_{b2} . A razão do desaparecimento de B1 através de hidroisomerização de B1 para B2 é:

$$\text{Razão} = k_{b1}[\text{B1}] + k_{b2}[\text{B2}]$$

em que [B1] e [B2] são as porcentagens molares de 1 e 2 buteno, respectivamente. A força de acionamento para reação de 1-buteno pode ser definida pela divisão de ambos os lados por $-k_{b1}$ o que resulta no que se segue:

$$\text{Força de acionamento} = [\text{B1}] - [\text{B2}]/K_{eq}$$

Esse fator de força de acionamento pode ser colocado em gráfico como uma função da posição na torre de um sistema específico e é a técnica preferida para localizar o ponto ótimo para localização do arrasto lateral.

Com referência em seguida à figura 2, é mostrada outra concretização para produção de uma corrente de 2-buteno de uma corrente de alimentação de C4, onde um arrasto lateral é removido da torre do desisobutilizador. Nessa concretização, quaisquer compostos C5+ na alimentação ou compostos de enxofre mais pesados na alimentação são removidos a montante da torre do desisobutilizador. Adicionalmente, a produção de butanos durante a reação de hidroisomerização é minimizada por emprego de correntes de alimentação de hidrogênio múltiplas e/ou a inclusão de pequenas quantidades de monóxido de carbono em uma ou mais das correntes de hidrogênio. Os inventores verificaram surpreendentemente que CO

atua como um inibidor para reações de hidrogenação de butenos em butanos, enquanto permitindo que reações de hidroisomerização de ligação dupla continuem. Em razão da alimentação de hidrogênio ou mistura de hidrogênio/CO em locais múltiplos ao longo de um reator de leito fixo, o butadieno na alimentação é hidrogenado em butenos, enquanto ao mesmo tempo a hidrogenação de butenos em butanos é minimizada. É observado que o uso de uma ou mais correntes contendo H_2 e CO pode também ser empregado na concretização mostrada na figura 1. O sistema mostrado na figura 2 é designado como 110. Uma corrente de alimentação de C4, que é designada como 112, é combinada com uma corrente de reciclo 118 para formar uma corrente 120, que é alimentada ao reator de hidroisomerização de leito fixo 122. O hidrogênio na corrente 116 é alimentado diretamente ao reator de hidroisomerização 122 ou é combinado com correntes 112 e 118 para formar uma corrente 120. Monóxido de carbono é opcionalmente incluído com o hidrogênio na corrente 116. O hidrogênio e/ou monóxido de carbono opcionalmente também pode ser injetado ao reator 122 em um segundo local aproximadamente a meio caminho ao longo do comprimento do reator 122 na corrente 121. No reator de hidroisomerização 122, 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno, formando a corrente de efluente de reator 124. O hidrogênio e outros não condensáveis são ventilados da corrente de efluente do reator 124 na corrente 125.

O efluente de reator restante na corrente 120 é alimentado a uma primeira torre de fracionamento 130. Na primeira torre de fracionamento 130, os compostos de C4 são removidos da parte superior na corrente 132 e compostos de C5+ são removidos das partes inferiores na corrente 134. Um leito catalítico de hidrogenação 131, também conhecido como um "leito de proteção" hidrogena o restante dos butadienos para formar butenos.

A corrente 132 é subsequente alimentada a uma torre desisobutilenizadora 136. A corrente a montante 138 da torre desisobutilenizadora 136 contém isobutileno e isobutano, e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. A corrente a jusante 140 contém a maior parte de 2-buteno. Na extremidade superior 137 da torre desisobutilenizadora 136, exis-

te uma elevação na qual as concentrações de 1-buteno estão a um máximo, se nenhum arrasto lateral for usado. Um arrasto lateral a montante 139 é posicionado nessa elevação. O arrasto lateral 139 forma a corrente de reciclo líquido 118 que é combinação com a corrente de alimentação 112 conforme é indicado acima. A localização do arrasto lateral 139 preferivelmente é selecionada da mesma maneira como na concretização da figura 1, isto é, a elevação na qual a razão de 1-buteno em 2-buteno está a um máximo se nenhum arrasto lateral for realizado.

A figura 3 ilustra um sistema 210 para produção de propileno de uma corrente de C4 212. A corrente de C4 212 é combinada com uma corrente de reciclo 218 para formar a corrente 220, que é alimentada a um reator de hidroisomerização de leito fixo 222. O hidrogênio na corrente 216 é combinado com as correntes 212 e 218 para formar uma corrente 220 ou pode ser alimentado diretamente ao reator 222. O monóxido de carbono opcionalmente é incluído no hidrogênio na corrente 216. Hidrogênio e opcionalmente também o monóxido de carbono podem ser injetados no reator 222 em uma segunda localização, aproximadamente uma terça do caminho ao longo do comprimento do reator 222 na corrente 221 e em uma terceira localização ao redor de dois terços do caminho ao longo do reator 222 na corrente 223. Se múltiplos pontos de injeção forem usados, o volume do hidrogênio e monóxido de carbono opcional introduzido na corrente 216 será reduzido, de modo que o volume total do hidrogênio e de CO não seja superior ao necessário para obter o resultado desejado. O vantagem da divisão de hidrogênio em três pontos de alimentação diferentes é reduzir a produção de butanos no reator 222. A vantagem da inclusão de monóxido de carbono nas correntes 216, 221 e/ou 223 é inibir as reações de hidrogenação enquanto permitindo que as reações de hidroisomerização aconteçam.

Quando uma injeção simples de corrente de H_2/CO misturada é empregada, como é ilustrado na figura 1, o CO e H_2 preferivelmente são injetados em um ponto simples a montante do reator de hidroisomerização. Nesse caso, a razão de CO para H_2 está entre 0,1% e 3% em uma base molar, mais preferivelmente 0,1-0,5% e é tipicamente de 0,2-0,4% em uma ba-

se molar. Quando múltiplas injeções são usadas, conforme descrito nas figuras 2 e 3, hidrogênio preferivelmente é fornecido a cada ponto de alimentação de um modo, tal que, o volume total do catalisador no reator de hidroisomerização esteja em um estado ativo. A razão de CO para H₂ em cada ponto de injeção preferível, porém não necessariamente, é o mesmo como em outros pontos de injeção. É também possível ter-se uma das correntes contendo apenas hidrogênio.

No reator de hidroisomerização 222, 1-buteno é hidromerizado em 2-buteno. A corrente efluente do reator 224 é ventilada para remover hidrogênio e outros não condensáveis na corrente 225 e é então combinada com uma corrente de reciclo de metátese 227 para formar uma corrente 226, que é alimentada a uma torre desisobutilenizadora 236. Acima do ponto de alimentação na torre desisobutilenizadora 236, na extremidade superior 237 da torre desisobutilenizadora, existe uma elevação na qual as concentrações de 1-buteno estão a um máximo, se nenhum arrasto lateral for incluído. Uma arrasto lateral superior 239 é posicionado nessa localização, formando a corrente de reciclo 218. A corrente de reciclo 218 é combinada com a corrente de alimentação 212 e entra no reator de hidroisomerização 222 como indicado acima. A corrente a montante 238 da torre desisobutilenizadora 236 contém isobutileno e isobutano e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. A corrente a jusante 240 contém a maior parte de 2-buteno. Preferivelmente, o teor de butadieno da corrente 240 é inferior a 50 partes por milhão com base no peso e, mais preferivelmente, menos de 10 partes por milhão com base no peso, uma vez que butadieno é um veneno para os catalisadores de metátese. A corrente 240 opcionalmente é purificada em um ou mais leitos de proteção 243. Uma corrente de alimentação de etileno 242 é combinada com a corrente a montante 240 para formar uma corrente de alimentação de reator de metátese 244. Essa corrente entra no reator de metátese 246, onde 2-buteno e etileno reagem para formar uma corrente de produto de metátese 248.

A corrente de produto de metátese 248 contém propileno, butenos e hidrocarbonetos C₅+. O propileno é separado dos hidrocarbonetos

mais pesados no separador 250 e é removido como o produto na corrente 252. Os hidrocarbonetos C4, C5 e mais pesados são reciclados na corrente de reciclo de metátese 227 e são combinados com a corrente 224 para formar a corrente 226.

5 A figura 4 ilustra um sistema 310 para produção de propileno a partir de uma corrente de C4. Uma corrente de alimentação de C4 312 é passada através de uma unidade de hidrogenação seletiva 313 que hidrogena butadieno, produzindo uma corrente de alimentação de C4 de butadieno inferior 314. Uma corrente de hidrogênio 316 e uma corrente de reciclo 318
10 são combinadas com a corrente 314 para formar a corrente 320. A corrente 320 é alimentada a um reator de hidroisomerização de leito fixo 322 onde 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno. A alimentação dividida do hidrogênio ao reator de hidroisomerização e a inclusão de monóxido de carbono com o hidrogênio podem ser empregadas nessa concretização, bem como
15 quaisquer concretizações das figuras 1-4.

 A corrente de efluente do reator 324 é ventilada para remover hidrogênio e outros não condensáveis na corrente 325 e o restante é combinado com a corrente de reciclo de metátese 327 para formar a corrente 326, que é alimentada a uma torre de fracionamento 330. Na torre de fraciona-
20 mento 330, os compostos de C4 são removidos da parte superior na corrente 332 e compostos de C5+ são removidos como partes inferiores na corrente 334. Um leito catalítico de hidrogenação 331, também conhecido como "leito de proteção" hidrogena o restante dos butadienos para formar butenos.

 A corrente 332 é subsequentelemente alimentada a uma torre de-
25 sisobutilenizadora 336. Acima do ponto de alimentação na torre desisobutilenizadora 336, na extremidade superior 337 da torre desisobutilenizadora 336, próximo ou no local onde as concentrações de 1-buteno e butadieno estão em seu máximo, um arrasto lateral a montante 339 é posicionado, o arrasto lateral 339 formando a corrente de reciclo 318. A corrente de reciclo
30 318 é combinada com a corrente de alimentação 312 e entra no reator de hidroisomerização 322. A corrente a montante 338 da torre desisobutilenizadora 336 contém isobutileno e isobutano e pequenas quantidades de 1-bu-

teno e 2-butenos. A corrente a montante 340 contém o 2-butenos. A corrente 340 opcionalmente é purificada em um ou mais leitos de proteção 343. Uma corrente de alimentação de etileno 342 é combinada com a corrente a montante 340 para formar uma corrente de alimentação de reator de metátese 344. Essa corrente entra no reator de metátese 346, onde 2-butenos e etileno reagem para formar uma corrente de produto de metátese 348.

A corrente de produto de metátese 348 contém propileno, butenos e hidrocarbonetos C5+. O propileno é separado dos hidrocarbonetos mais pesados no separador 350 e é removido com o produto na corrente 352. Os hidrocarbonetos mais pesados C4 e C5 são reciclados na corrente 327 e são combinados com a alimentação do desbutanizador a partir da corrente 324 (geralmente após ventilação) na corrente 326.

A remoção de um arrasto lateral e reciclagem do arrasto lateral de volta para o reator de hidroisomerização provê várias vantagens de processamento. Primeiro, por remoção de 1-butenos da parte superior da torre desisobutilenizadora e reciclagem do mesmo para o reator de hidroisomerização, uma razão mais baixa de conversão de 1-butenos em 2-butenos pode ser empregada no reator de hidroisomerização, pelo que, resultando em uma razão mais baixa de conversão de butenos em butanos. Como resultado, mais butenos saem da torre desisobutilenizadora, resultando em uma razão mais alta de produção de propileno para uma dada quantidade de alimentação de C4, quando o sistema é seguido por uma reação de metátese. Em segundo, por remoção do butadieno em uma corrente de reciclo, uma concentração menor de butadieno será encontrada na corrente da parte inferior. Essa redução no butadieno por sua vez reduz a fuligem do catalisador de metátese no reator de metátese. Em terceiro lugar, a corrente de reciclo faz com que uma proporção maior de 1-butenos seja reciclada ao invés de ser removida na parte superior da torre de fracionamento com o isobutileno e isobutano. Isso resulta em uma quantidade maior de 1-butenos sendo convertida em 2-butenos no processo total.

A invenção é especificamente útil para processamento de correntes de C4 de craqueador de corrente e correntes de C4 de refinaria. Tipi-

camente, as correntes de vapor de C4 de craqueador contêm quantidades apreciáveis de butadieno e portanto requerem a inclusão de uma unidade de hidrogenação seletiva para converter butadieno em butenos. As correntes de C4 de refinaria possuem um teor de butadieno baixo que pode ser processado dentro da unidade de hidroisomerização e assim a inclusão de uma unidade de hidrogenação seletiva não é necessária. A inclusão de um fracionador a montante da torre desisobutilinizadora provê a remoção de materiais pesados que entram no sistema juntamente com os C4s. As correntes de C4 da refinaria freqüentemente contêm compostos de enxofre mais pesados incluindo dissulfeto de dimetila (DMDS) e dissulfeto de dietila (DEDS), ambos podendo ser removidos por uma primeira torre de fracionamento, conforme é mostrado nas figuras 2 e 4.

EXEMPLOS

Os exemplos mostram várias opções de processamento para uma corrente de alimentação de C4 simples possuindo a composição mostrada abaixo na Tabela 1. Embora qualquer tipo de corrente de C4 possa ser usado na invenção, tais correntes tipicamente são geradas de uma corrente de C4 de craqueador de vapor, uma corrente de C4 de uma unidade FCC ou uma mistura das duas.

Tabela 1:

Alimentação de líquido de C4		
razão de alimentação	Kg/h	39317
peso molecular		56,71
	% em peso	
hidrogênio		0,00
metano		0,03
propileno		0,33
propano		0,85
13 butadieno		0,13
1-buteno		11,63
cis-2-buteno		9,66
trans-2-buteno		15,97
isobutileno		18,73
isobutano		28,57
n-butano		14,02
n-pentano		0,08
total		100,00

O metano é metano solúvel de uma unidade de hidrogenação seletiva a montante, onde o butadieno foi reduzido de aproximadamente 45.000 ppm na alimentação para 1.300 ppm no efluente. O hidrogênio para aquela reação contém alguma quantidade de metano. Como resultado da etapa de hidrogenação seletiva, os 2-butenos totais possuem 26,63% em peso e o 1-buteno possui 11,63% em peso. Isso resulta em uma razão de 2-buteno para 1-buteno de 2,29. Isso está longe da razão de equilíbrio de hidroisomerização na temperatura do reator de hidroisomerização nominal de 60°C. A 60°C, a razão de equilíbrio de 2-buteno para 1-buteno é de 21,6. O hidrogênio usado nos exemplos consiste em uma mistura de 95% em peso de hidrogênio e 5% em peso de metano, com um peso molecular de 2,11.

No reator de hidroisomerização de leito fixo, o 1-buteno é reagido para formar 2-buteno e o butadieno restante é hidrogenado para 1-buteno. Existe também reação de 1-buteno na alimentação (e/ou formado de butadieno) para n-butano. A seletividade é definida como aquela porção de 1-buteno convertida que é convertida em n-butano. Nesse exemplo específico, a mistura de equilíbrio de 1-buteno e 2-buteno resultaria na conversão de 84,9% de 1-buteno. Observe que a conversão completa não pode ser obtida em uma etapa simples devido à limitação do equilíbrio.

A figura 5 mostra a conversão/seletividade para reação da corrente de C4 em relação a um reator de hidroisomerização contendo um catalisador de Pd suportado. A figura 5 mostra o desempenho quando se utiliza uma alimentação de hidrogênio pura, simples e o aperfeiçoamento que pode resultar do uso de quantidades menores de CO com hidrogênio injetado em pontos múltiplos de alimentação no reator de hidroisomerização. Quando um ponto de injeção de hidrogênio simples é empregado em um reator de hidroisomerização de 3,05 m de comprimento x 1,37 m de diâmetro interno, a conversão no 1-buteno é de 65% com uma seletividade para n-buteno de 6,7%. A seletividade para buteno é definida como o butano total produzido, dividido pelo 1-buteno convertido. Conforme descrito acima, sob condições normais, o butano é formado simultaneamente conforme o 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno. Quando duas alimentações de hidrogênio/CO são

empregadas, a razão da reação é ligeiramente suprimida e a seletividade para butano é reduzida. Um reator de hidroisomerização de 4,57 m de comprimento x 1,37 m de diâmetro interno contendo mais catalisador é empregado e a conversão é aperfeiçoada para 79% com 5,4% de seletividade para n-butano. Para a carga de alimentação mostarda e para a temperatura do reator, a conversão de equilíbrio (sem hidrogenação) é de 84,9%.

É importante definir a localização apropriada para o arrasto lateral. A localização preferivelmente é o ponto de força de acionamento máxima para a reação de hidroisomerização. Essa localização é definida por consideração dos perfis da composição da torre usando apenas um leito fixo (sem arrasto lateral). O perfil da composição sobre a torre para o Exemplo 2 com um arrasto lateral de 0 é mostrado na figura 6. A figura 6 mostra a razão de 2-butenos para 1-butenos. Conforme pode ser visto, para a maior parte da torre, a razão está abaixo do equilíbrio, indicando reação favorável em potencial de 1-butenos em 2-butenos.

A figura 7 mostra a "força de acionamento" conforme definida acima. Conforme pode ser visto, as localizações em potencial para remoção de um arrasto lateral estão entre os estágios 9 e 29 com localização ótima no estágio 18. Essa localização variará dependendo das especificidades da carga de alimentação e condições de operação de fracionamento. Contudo, é desejável que a localização esteja no ou próxima ao ponto de força de acionamento ótima com localizações preferidas possuindo forças de acionamento de pelo menos 85% da máxima e geralmente pelo menos 90% da máxima, conforme definido pelo perfil da composição sem arrasto lateral. A figura 8 mostra o impacto da razão de arrasto na composição de 1-butenos na coluna de fracionamento. Um arrasto lateral maior resulta em uma concentração de 1-butenos menor na parte superior da coluna.

Exemplo 1 (Comparativo) - Torre CD-DelB Convencional

Uma simulação computadorizada sofisticada foi realizada, onde as correntes de alimentação possuindo a composição mostrada acima foram enviadas para três torres CD-DelB convencionais diferentes. Um total de 1,27 kg/s de butenos está na alimentação. Além disso, existem 2,80 kg/s de

2-buteno e 0,15 kg/s de butadieno. A primeira torre, Torre 1A, consistiu em 94 estágios de equilíbrio e uma razão de refluxo de 4,5 (refluxo para alimentação). Essa torre continha 10.696,16 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas de destilação catalítica. Isso representa uma velocidade espacial

5 aproximada de 2,3 peso do catalisador por peso de 1-buteno alimentados à torre. O restante da torre foi preenchido com enchimento de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado abaixo dos leitos de catalisador e abaixo da alimentação para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e hidroisomerização de 1-buteno. A segunda torre, Torre 1B, consistiu

10 em 129 estágios de equilíbrio e tinha uma razão de refluxo de 4,5 (refluxo para alimentação). Os trinta e cinco estágios adicionais ajudaram a obter a melhor separação. Essa torre também continha 10.696,16 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas. O restante da torre foi preenchido com enchimento de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado para

15 fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e hidroisomerização de 1-buteno. A terceira torre, designada como Torre 1C, consistia em 94 estágios de equilíbrio e operou em uma razão de refluxo de 6,20 (refluxo para alimentação). O refluxo maior aperfeiçoou o fracionamento, porém requereu mais operações (reebulição e taxa de condensação). Essa torre também continha

20 10.696,16 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas. O restante da torre foi preenchido com enchimento de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e hidroisomerização de 1-buteno.

Em uma torre CD-DelB da técnica anterior, fracionamento e hidroisomerização prosseguiram em paralelo. Em relação aos vários estágios,

25 o 1-buteno reage para formar 2-buteno enquanto simultaneamente, o 2-buteno se move a jusante por fracionamento e o 1-buteno se move a montante por fracionamento. Assim, conforme a estrutura se move a montante através da torre, a mistura de reação se move continuamente para fora do

30 equilíbrio por fracionamento e do equilíbrio da torre através da reação. A fim de obter uma conversão alta, vários estágios de reação são necessários para satisfazer os vários estágios de fracionamento. Isso resulta em uma gran-

de quantidade de catalisador. Essa sequência ocorre em todas três torres.

Em todas as três torres, a carga de alimentação é conforme mostrada na Tabela 1. Existe uma quantidade considerável de 1-buteno e butadieno na alimentação. É o objetivo do projeto produzir uma corrente da parte inferior contendo uma fração alta de 2-buteno e quantidade mínima de butadieno. Conforme discutido acima, o 1-buteno tende a se elevar na torre e o butadieno tende a se mover para baixo. Isso impacta o desempenho da torre, pelo que as condições de fracionamento devem ser variadas para obter uma mistura com baixo teor de butadieno.

Conforme mostrado na tabela 2, na Torre 1A houve fracionamento insuficiente para obter uma recuperação alta de n-butenos na parte inferior, conforme desejado para um processo de metátese. Uma vez que a alimentação para a torre não é reagida, a razão de produto no espaço suspenso precisou ser aumentada para mover o butadieno para cima da torre assim sobre o catalisador de hidrogenação/hidroisomerização. Isso foi necessário para reduzir o butadieno no efluente para 10 ppm. Com o fluxo maior de produto no espaço suspenso 2-buteno significativo foi perdido no espaço suspenso. A recuperação foi de 76,1% da alimentação, como n-butenos na parte inferior quando satisfazendo um nível de butadieno baixo no produto da parte inferior. Também é importante observar que, quando o butadieno deve ser tracionado para o espaço suspenso, ocorre uma quantidade maior de hidrogenação em uma seletividade maior para butano. Isso é indesejável.

Na Torre 1B, vários estágios de fracionamento (129 versus 94) foram usados para aperfeiçoar a recuperação. A recuperação aumentou para 91%. Essa opção precisou de mais capital na torre de fracionamento.

A torre 1C empregou refluxo para aperfeiçoar o desempenho de fracionamento. Nesse caso, uma razão de refluxo maior (6,2 versus 4,5) foi empregada. Isso aperfeiçoou a recuperação para 93,8%. Contudo, essa opção requereu mais custo de capital devido ao tráfego mais alto na torre sendo necessário um diâmetro de torre maior. Adicionalmente, o requisito de energia foi maior devido às taxas de caldeira e condensador maiores.

Tabela 2

Número do exemplo		Comp. 1A	Comp. 1B	Comp. 1C
Número de estágios		94	129	94
Razão de refluxo	kg/s (lb/h)	50,399 (400000)	50,399 (400000))	69,298 (550000)
Razão de alimentação total	kg/s (lb/h)	11,17 (88689)	11,17 (88689)	11,17 (88689)
% de alimentação de n-butenos na parte inferior	(% em peso)	76,10	91,25	93,80
i-butileno na parte inferior	(% em peso)	0,06	0,02	0,05
13 BD na parte inferior	pppm	10	10	10
1-buteno no destilado	kg/s (lb/h)	0,193 (1535)	0,143 (1135)	0,124 (984)
2-butenos no destilado	kg/s (lb/h)	0,643 (5104)	0,200 (1588)	0,113 (899)
1-buteno na parte inferior	kg/s (lb/h)	0,003 (24)	0,002 (15)	0,003 (23)
2-butenos na parte inferior	kg/s (lb/h)	3,099 (24596)	3,716 (29498)	3,820 (30318)
seletividade para N-butano (saturação)	%	13,5	2,4	2,5
Conversões e Seletividade				
1-buteno entrada	kg/s (lb/h)	1,274 (10109)	1,274 (10109)	1,274 (10109)
1-buteno saída	kg/s (lb/h)	0,199 (1586)	0,145 (1154)	0,127 (1011)
Conversão de 1-buteno	(% em peso)	84	89	90
n-butano entrada	kg/s (lb/h)	1,534 (12174)	1,534 (12174)	1,534 (12174)
n-butano saída	kg/s (lb/h)	1,679 (13327)	1,560 (12389)	1,526 (12400)
Operações				
Caldeira	MMkcal/hr	17,54	17,02	22,30
Condensador	MMkcal/hr	17,11	16,69	21,70
Catalisador				
Quantidade de catalisador (torre)	kg/s (lb/h)	10.696,16 (23581)	10.696,16 (23581)	10.696,16 (23581)
Volume do catalisador (estrutura)	m ³ (ft ³)	57,82 (2042)	57,82 (2042)	57,82 (2042)

Exemplo 2 - Arrasto Lateral da Torre Desisobutilenizadora

5 Uma simulação computadorizada sofisticada foi realizada, na qual uma corrente de alimentação possuindo a mesma composição das correntes de alimentação usadas no Exemplo Comparativo 1, foi enviada para uma unidade de hidroisomerização de leito fixo de 3,5 m de comprimento x 1,37 m de diâmetro interno. Conforme descrito acima, esse reator usou uma alimentação de hidrogênio simples e tinha uma conversão de 1-buteno de 66%. Seguindo-se o leito fixo, o efluente fluiu para uma torre de fraciona-

mento para separar o isobutileno e isobutano de 2-butenos e n-butano. A torre seguindo-se o leito fixo consistia em 94 estágios teóricos com uma razão de refluxo de 4,5. O reator simulado era um leito fixo com 6,7% de seletividade de 1-butenos para butano. As taxas da caldeira e condensador foram equivalentes aquelas da Torre CD-DelB 1A no Exemplo Comparativo 1, uma vez que eles são estabelecidas pela razão de refluxo. O processo resultou em uma conversão de 66% de 1-butenos (Exemplo Comparativo 2). Os resultados são mostrados na Tabela 3. Isso representa o desempenho do leito fixo da técnica anterior mais o sistema de fracionamento. Um total de 90,3% de butenos normais (1- e 2-butenos) é recuperado no produto da parte inferior.

O processo acima foi repetido com a exceção de que um arrasto lateral foi removido da torre de fracionamento no estágio 18, em uma quantidade de 1,259 kg/s (Exemplo 2A) ou 2,519 kg/s (10 ou 4,5 pés) (Exemplos 2B-2C). Os resultados são mostrados na Tabela 3. Um arrasto lateral de 1,259 kg/s (10.000 lb) resultou em um aumento na quantidade de recuperação de n-butenos (incluindo 2-butenos) nas partes inferiores a partir de 90,33% a 93,87%. Esse é o resultado da conversão de 1-butenos maior que se tornou possível pelo reciclo do arrasto lateral. Um arrasto lateral de 2,519 kg/s (20.000 lb) resultou em uma recuperação de n-butenos nas partes inferiores de 96,73% (Exemplo 2B). Contudo, o teor de isobutileno na parte inferior foi também relativamente alto em 17,87%. Para os dois casos possuindo um arrasto lateral de 2,519 kg/s (20.000 lb) a diferença é a quantidade de produto destilado que é obtida. Quanto a torre foi ajustada para ter um teor de 2,73% de isobutileno nas partes inferiores, a porcentagem de alimentação de n-butenos nas partes inferiores foi de 92,55% (Exemplo 2C). A razão de produto destilado (espaço suspenso) controla a quantidade de isobutileno e butadieno que está no produto da parte inferior. A fim de obter uma quantidade inferior de isobutileno no produto da parte inferior, existem várias operações. Um fluxo de produto destilado maior pode ser obtido, mais estágios podem ser empregados, ou mais refluxo pode ser usado. Todas são opções comercialmente úteis. Para esse exemplo, presume-se que a torre de fracionamento permaneça com os mesmos 94 estágios teóricos e uma razão de

refluxo fixa de 4,5. É importante observar que em todos os casos, o butadieno é inferior aquele obtido sob condições semelhantes para CD-DelB. Esse é o resultado da conversão de butadieno no reator de hidroisomerização a montante da torre de fracionamento.

- 5 Para todos os casos, a quantidade de catalisador necessário para todos os casos de leito fixo é consideravelmente reduzida daquela necessária para a CD-DelB. Conforme descrito, aquele sistema utiliza uma quantidade alta de catalisador em razão da natureza de sua seqüência de reação dentro da torre.

10 Tabela 3

Número do exemplo		Comp. 2	2A	2B	2C
Razão de arrasto lateral	kg/h	0	10000	20000	20000
Razão de refluxo	kg/s (lb/h)	50,399 (400000)	50,399 (400000)	50,399 (400000)	50,399 (400000)
Razão de alimentação total	kg/s (lbs/h)	11,17 (88689)	11,17 (88689)	11,17 (88689)	11,17 (88689)
% de alimentação de n-butenos na parte inferior	(% em peso)	90,33	93,87	96,73	92,55
i-butileno na parte inferior	(% em peso)	3,55	8,9	17,87	2,73
13 BD na parte inferior	pppm	10	10	10	4
1-buteno no destilado	kg/s (lb/h)	0,340 (2706)	0,196 (1558)	0,084 (667)	0,232 (1844)
2-butenos no destilado	(lb/h) kg/s	117 (0,014)	58 (0,007)	15 (0,002)	161 (0,020)
1-buteno na parte inferior	(lb/h) kg/s	770 (0,097)	1122 (0,141)	1584 (0,199)	424 (0,053)
2-butenos na parte inferior	kg/s (lb/h)	3,584 (28447)	3,684 (29241)	3,742 (29701)	3,718 (295111)
Conversão de 13BD	(% em peso)	99	99	99	99
Conversão e Seletividade					
1-buteno entrada	kg/s (lb/h)	1,274 (10109)	1,274 (10109)	1,274 (10109)	1,274 (10109)
1-buteno saída	kg/s (lb/h)	0,437 (3476)	0,337 (2681)	0,283 (2252)	0,285 (2269)
Conversão de 1-buteno	(% em peso)	65	73	78	78
n-butano entrada	kg/s (lb/h)	1,534 (12174)	1,534 (12174)	1,534 (12174)	1,534 (12174)
n-butano saída	kg/s (lb/h)	1,589 (12613)	1,595 (12665)	1,601 (12709)	1,599 (12695)
Seletividade para n-butano (saturação)	(% em peso)	6,6	6,6	6,6	6,6
Catalisador					
Quantidade de catalisador (leito fixo)	kg (lb)	3,701 (8160,0)	4,349 (160,0)	4,534 (9996,0)	4,534 (9996,0)
Volume do catalisador (leito fixo)	m ³ (ft ³)	4,53 (160,0)	5,32 (188,0)	5,55 (196,0)	5,55 (196,0)

Exemplo 3 - Arrasto lateral da Torre Desisobutilenizadora Combinado com Divisão da Alimentação de Hidrogênio e CO no Reator de Hidroisomerização

O procedimento do Exemplo Comparativo 2 foi repetido com a exceção de que uma alimentação combinada de hidrogênio e CO foi adicionada em dois locais diferentes ao longo do comprimento do reator de hidroisomerização e o reator simulado era um leito fixo com 5,4% de saturação de 1-buteno.

Esse caso permite desempenho aperfeiçoado em relação ao Exemplo Comparativo 2. A recuperação é maior em condições de fracionamento equivalentes. Os volumes catalíticos são maiores refletindo a atividade ligeiramente reduzida, porém seletivamente maior devido ao uso de CO. O uso de duas correntes de H_2/CO aumenta a recuperação para 93,8% (Exemplo 3) de 90,3 (Exemplo 2) como um resultado de perdas menores de butenos em n-butano (seletividade aperfeiçoada). Embora esse Exemplo requeira mais catalisador que o Exemplo Comparativo 2, ambos os Exemplo Comparativo 2 e Exemplo 3 requerem quantidades catalíticas substancialmente menores que os casos CD-DelB do Exemplo Comparativo 1.

O procedimento do Exemplo 3 foi repetido com a exceção de que um arrasto lateral foi adicionado ao estágio 18 em uma quantidade de 1,259 kg/s. Esse arrasto lateral foi misturado com a corrente de alimentação de C4 e reinjetado ao reator de hidroisomerização. O uso do arrasto lateral aumentou a porcentagem de recuperação de n-butenos na parte inferior a partir de 93,82% (Exemplo 3) para 96,21% (Exemplo 3A).

O procedimento do Exemplo 3A foi repetido com a exceção de que o arrasto lateral no estágio 18 foi aumentado para uma quantidade de 2,519 kg/s. Esse arrasto lateral foi misturado com corrente de alimentação de C4 e reinjetado no reator de hidroisomerização. O uso do arrasto lateral aumentado incrementou a porcentagem de recuperação de n-butenos na parte inferior a partir de 96,21% (Exemplo 3A) para 97,72% (Exemplo 3B). Observe que sob especificações idênticas de operação de torre (Exemplos 3, 3A e 3B), o Exemplo 3B resultou em um incremento em isobutileno na

parte inferior aumentando para mais de 17%. Em alguns casos, isso é indesejável para processamento a jusante.

O procedimento do Exemplo 3B foi repetido com a exceção de que um arrasto lateral foi adicionado no estágio 18, em uma quantidade de 2,519 kg/s (20.000 lb) e a torre foi ajustada para ter 2,85% em peso de teor de isobutileno na parte inferior. O arrasto lateral foi misturado com a corrente de alimentação de C4 e reinjetado no reator de hidroisomerização. Em aproximadamente o mesmo isobutileno no produto da parte inferior, o uso do arrasto lateral aumentou a porcentagem de recuperação de n-butenos na parte inferior de 93,82% (Exemplo 3A) para 95,08% (Exemplo 3C). Observe, contudo, que aumentando o fluxo de produto no espaço suspenso para recuperar mais isobutileno no espaço suspenso, a recuperação líquida de n-butenos no produto da parte inferior sofre queda de 97,72% para 95,08%. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

15 Tabela 4

Número do exemplo		3	3A	3B	3C
Razão de arrasto lateral	kg/h	0	10000	20000	20000
Razão de refluxo	kg/s (lb/h)	50,399 (400000)	50,399 (400000)	50,399 (400000)	50,399 (400000)
Razão de alimentação total	kg/s (lb/h)	11,17 (88689)	11,17 (88689)	11,17 (88689)	11,17 (88689)
% de alimentação de n-butenos na parte inferior	% em peso	93,82	96,21	97,72	95,08
i-butileno na parte inferior, 13 BD na parte inferior	% em peso	3,73	9,37	18,4	2,85
	pppm	10	10	10	4
1-buteno no destilado	kg/s (lb/h)	0,200 (1591)	0,110 (875)	0,045 (359)	0,136 (1087)
2-butenos no destilado	kg/s (lb/h)	0,013 (107)	0,006 (52)	0,0017 (14)	0,018 (150)
1-buteno na parte inferior	kg/s (lb/h)	0,061 (487)	0,086 (687)	0,118 (944)	0,033 (265)
2-butenos na parte inferior	kg/s (lb/h)	3,762 (29861)	3,834 (30432)	3,863 (30664)	3,841 (30490)
Conversão e Seletividade					
1-buteno entrada	kg/s (lb/h)	1,274 (10109)	1,274 (10109)	1,274 (10109)	1,274 (10109)
1-buteno saída	kg/s (lb/h)	0,261 (2077)	0,196 (1562)	0,164 (1303)	0,178 (1351)
Conversão de 1-buteno	% em peso	79	85	87	87
n-butano entrada	kg/s (lb/h)	1,534 (12174)	1,534 (12174)	1,534 (12174)	1,534 (12174)
n-butano saída	kg/s (lb/h)	1,588 (12607)	1,593 (12645)	1,594 (12647)	1,595 (12661)
Seletividade para n-butano (saturação)	% em peso	5,4	5,4	5,4	5,4

Tabela 4 (Continuação)

Número do exemplo		3	3A	3B	3C
Catalisador					
Quantidade de catalisador (leito fixo)	kg/s (lb/h)	5,552 (12240,0)	6.524 (14382,0)	6.801 (14994,0)	6.801 (14994,0)
Volume do catalisador (leito fixo)	m ³ ft ³	6,79 (240,0)	7,98 (282,0)	8,32 (294,0)	8,32 (294,0)

Conforme pode ser visto, o uso de um arrasto lateral resultou em recuperação de n-buteno maior que nos casos com um leito fixo apenas, seguido por uma torre convencional sem arrasto lateral (Exemplo Comparativo 2) ou um CD-DeIB sozinho (Exemplo 1). Em todos os casos, os custos do catalisador para as opções de leito fixo são menores que para o CD-DeIB.

Em resumo, as comparações nas mesmas condições de fracionamento (94 bandejas teóricas e razão de refluxo = 4,5) são:

Tabela 5

Caso	exemplo comparativo 2 leito fixo apenas	Exemplo 2a leito fixo, com arraste lateral	exemplo comparativo 1A CD-DeIB	exemplo 3C leito fixo com H ₂ CO e arrasto lateral
recuperação de N-butenos	90,33	93,9	76,1	95,1
	algum aperfeiçoamento possível com estágios aumentados e/ou refluxo	algum aperfeiçoamento possível com estágios aumentados e/ou refluxo	pode aperfeiçoar para 93% com estágios aumentados (35 mais) ou refluxo (38% mais)	pode aumentar para 98%, se permitido que isobuteno aumente na parte inferior ou uso de estágios aumentados e/ou refluxo

Conforme será aparente aos versados na arte, vários aspectos e funções descritos acima e outros ou alternativas dos mesmos podem ser desejavelmente combinados em muitos outros sistemas ou aplicações diferentes. Adicionalmente, várias alternativas, modificações, variações ou aperfeiçoamentos não previstos ou não antecipados podem ser subsequentemente realizados pelos versados na arte, os quais são englobados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para conversão preferencial em 2-butenos de uma corrente de C4 contendo 1-butenos e 2-butenos, compreendendo:
 - mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação,
 - hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-butenos em 2-butenos, pelo que produzindo um efluente de hidroisomerização,
 - passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobuteno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-butenos,
 - retirada de uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em uma localização acima do ponto de alimentação, onde a razão em peso de 1-butenos em 2-butenos é alta, e
 - combinando a corrente de reciclo com pelo menos uma corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de C4 compreende adicionalmente butadieno, compreendendo adicionalmente hidrogenação da corrente de C4 antes ou durante mistura da corrente de C4 com a primeira corrente de hidrogênio para reduzir o teor de butadieno da corrente de C4 para não mais de cerca de 1% em peso.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, onde a corrente de reciclo é misturada com a corrente de C4 após hidrogenação.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de reciclo é retirada na elevação da coluna na qual a concentração de 1-butenos estaria a um máximo, se nenhuma corrente de reciclo fosse retirada.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, compreendendo adicionalmente mistura da corrente da parte inferior com um reagente de metátese apropriado para formar uma corrente de alimentação de metátese,

e alimentação da corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reagindo o 2-buteno com o reagente de metátese para formar um produto de metátese.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 2, compreendendo adicionalmente, mistura da corrente da parte inferior com um reagente de metátese apropriado para formar uma corrente de alimentação de metátese, e alimentação da corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reação de 2-buteno com o reagente de metátese para formar um produto de metátese.

10 7. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde o reagente de metátese compreende etileno e o produto de metátese compreende propileno.

15 8. Processo de acordo com a reivindicação 3, onde a corrente de C4 inclui C5 e/ou componentes mais pesados, compreendendo adicionalmente remoção de C5 e/ou componentes mais pesados do efluente de hidroisomerização, antes de passar o efluente de hidroisomerização através da coluna de fracionamento.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 5, compreendendo adicionalmente purificação de uma dentre corrente da parte inferior e corrente de alimentação de metátese, antes da alimentação da corrente de alimentação de metátese ao reator de metátese.

25 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, compreendendo adicionalmente alimentação de uma segunda corrente de hidrogênio ao reator de hidroisomerização em um local a jusante do ponto de alimentação da primeira corrente de hidrogênio.

 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, compreendendo adicionalmente alimentação de uma terceira corrente de hidrogênio ao reator de hidroisomerização em um local a jusante do ponto de alimentação da segunda corrente de hidrogênio.

30 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a primeira corrente de hidrogênio compreende, adicionalmente, monóxido de carbono.

 13. Processo de acordo com a reivindicação 10, onde pelo me-

nos uma das primeira e segunda correntes de hidrogênio compreende adicionalmente monóxido de carbono.

14. Processo de acordo com a reivindicação 11, onde pelo menos uma das primeira, segunda e terceira correntes de hidrogênio compreende monóxido de carbono.

15. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde a primeira corrente de hidrogênio compreende adicionalmente monóxido de carbono.

16. Processo de acordo com a reivindicação 5, compreendendo adicionalmente separação do produto de metátese dos componentes mais pesados e combinação da corrente de componente pesado com o efluente de hidroisomerização.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de reciclo é retirada na elevação da coluna de fracionamento, onde a força de acionamento para a hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno seria de pelo menos 85% da força de acionamento máxima dentro da coluna, se nenhuma corrente de reciclo fosse retirada.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a corrente de reciclo é retirada na elevação da coluna de fracionamento, onde a força de acionamento para a hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno seria de pelo menos 90% da força de acionamento máxima dentro da coluna, se nenhuma corrente de reciclo fosse retirada.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde o catalisador de hidroisomerização no reator de hidroisomerização de leito fixo compreende um metal do grupo VIII em um suporte.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, onde o catalisador de hidroisomerização inclui um aditivo selecionado do grupo consistindo em ouro, prata e metais alcalinos.

21. Processo para produção de propileno de uma corrente de C4 contendo butadieno, 1-buteno e 2-buteno, compreendendo:

mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para hidrogenar butadieno e formar uma corrente de alimentação possuindo um teor de butadieno de não mais de cerca de 1% em peso,

hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização,

5 passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno,

 retirada da corrente de reciclo da coluna de fracionamento em
10 uma localização na coluna onde a razão em peso de 1-buteno para 2-buteno está a um máximo,

 combinação da corrente de reciclo com pelo menos uma dentre corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização,

15 mistura da corrente da parte inferior com etileno para formar uma corrente de alimentação de metátese, e

 alimentação da corrente de alimentação de metátese a um reator de metátese e reação de 2-buteno com o etileno para formar propileno.

 22. Aparelho para a conversão preferencial em 2-buteno de uma
20 corrente de alimentação contendo hidrogênio e compostos de C4 incluindo 1-buteno e 2-buteno, compreendendo:

 um reator de hidroisomerização configurado para conter um catalisador de hidroisomerização para conversão de pelo menos uma porção do 1-buteno na corrente de alimentação em 2-buteno,

25 uma coluna de fracionamento para separação da corrente de alimentação hidroisomerizada em uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno,

 um arrasto lateral próximo à parte superior da coluna de fracionamento para remoção de uma corrente de reciclo, e
30

 uma entrada de reciclo para combinar a corrente de reciclo com a corrente de alimentação a jusante do catalisador de hidroisomerização.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE LI-
GAÇÃO DUPLA DE BUTENOS**".

A presente invenção refere-se a um processo para conversão preferencial em 2-buteno de uma corrente contendo compostos de C4 incluindo 1-buteno e 2-buteno. O processo envolve mistura da corrente de C4 com uma primeira corrente de hidrogênio para formar uma corrente de alimentação, hidroisomerização da corrente de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção de 1-buteno em 2-buteno, pelo que, produzindo um efluente de hidroisomerização, passagem do efluente de hidroisomerização através de uma coluna de fracionamento, para formar uma corrente da parte superior compreendendo isobutano e isobutileno e uma corrente da parte inferior compreendendo 2-buteno, retirada de uma corrente de reciclo da coluna de fracionamento em uma localização acima do ponto de alimentação onde a razão em peso de 1-buteno em 2-buteno é alta e combinação da corrente de reciclo com pelo menos uma dentre a corrente de C4 e a corrente de alimentação a montante do catalisador de hidroisomerização. Também é revelado um aparelho correspondente.