



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

(11) PI 0918014-1 B1

(22) Data do Depósito: 11/08/2009

(45) Data de Concessão: 08/05/2018



* B R P I 0 9 1 8 0 1 4 B 1 *

(54) Título: "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PROPILENO"

(51) Int.Cl.: C10G 11/18; C10G 69/04; B01J 21/00

(30) Prioridade Unionista: 12/08/2008 US 61/088,221

(73) Titular(es): LUMMUS TECHNOLOGY INC.

(72) Inventor(es): ROBERT J. GARTSIDE; BALA RAMACHANDRAN

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PROPILENO**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO****Campo da descrição**

[001] As modalidades apresentadas na presente invenção referem-se, em geral, ao processamento de uma fração de hidrocarboneto C_3 a C_6 a partir de um processo de craqueamento, como craqueamento catalítico fluido ou a vapor, primariamente para a conversão de olefinas C_4 em propileno por meio de metátese.

Antecedentes da Invenção

[002] Em plantas de olefina típicas, conforme ilustrado na patente U.S. nº 7.223.895, há uma demetanizador de extremidade frontal para a remoção de metano e hidrogênio seguido de um desetanizadora para a remoção de etano, etileno e acetileno C_2 . A parte inferior dessa torre deetanizadora consiste de uma mistura de compostos na faixa de número de carbonos de C_3 a C_6 . Essa mistura pode ser separada em diferentes números de carbono, tipicamente por fracionamento.

[003] A fração de C_3 , primariamente propileno, é removida como um produto e é usada ultimamente na produção de polipropileno ou na síntese química como óxido de propileno, cumeno, ou acrilonitrila. As impurezas do acetileno e propadieno de metila (MAPD) devem ser removidas por fracionamento ou hidrogenação. A hidrogenação é preferencial visto que alguns desses compostos C_3 altamente insaturados acabam como propileno, aumentando assim o rendimento.

[004] A fração de C_4 , que consiste em acetilenos C_4 , butadieno, iso-butenos e butenos normais, e iso-butano e

butano normal podem ser processados de muitas maneiras. Uma fração de C₄ de craqueador de vapor típica contém os componentes a seguir em % de peso:

Tabela 1. Componentes de fração de C₄ típicos e porcentagens de peso.

Acetilenos C ₄	Traço
Butadieno	33%
1-buteno	15%
2-buteno-	9%
Isobutileno	20%
Iso-butanos e Butanos Normais	13%

[005] Os componentes em uma refinaria ou FCC com base na fração de C₄ são similares, com a exceção de que a porcentagem das parafinas é consideravelmente maior.

[006] Tipicamente, o butadieno e os acetilenos C₄ são removidos primeiro. Isto pode ser realizado por hidrogenação ou extração. O produto de butadieno e a remoção de acetileno C₄ são chamados de Refinado I. Se a extração for empregada, o 1-buteno e 2-buteno restantes permanecem essencialmente com a mesma razão da matéria prima inicial. Se a hidrogenação for empregada, o produto inicial da hidrogenação de butadieno será 1-buteno. Subsequentemente, a hidroisomerização ocorre dentro do mesmo sistema de reação alterando o 1-buteno em 2-buteno. A extensão dessa reação depende do catalisador e das condições de reação no sistema de hidrogenação. Entretanto, é de prática comum limitar a extensão da hidroisomerização a fim de evitar a "super hidrogenação" e a produção de butanos a partir de butenos. Isto poderia representar uma

perda de matéria prima de buteno para operações a jusante. Os butenos que permanecem na mistura consistem em olefinas normais (1-buteno, 2-buteno) e iso-olefinas (isobutileno). O equilíbrio da mistura consiste em iso-butanos e butanos normais a partir da carga de alimentação original mais o que foi produzido nas etapas de hidrogenação e qualquer pequena quantidade de butadieno não-convertido ou não recuperado.

[007] Uma corrente de Refinado I pode ser adicionalmente processada de muitas maneiras. Uma corrente de Refinado II é, por definição, uma corrente que segue a remoção de isobutileno. O isobutileno pode ser removido de inúmeras maneiras. Ele pode ser removido por meio de fracionamento. No fracionamento, o isobutano será removido junto com o isobutileno. Além disso, alguma fração do 1-buteno também será perdida. O Refinado II resultante conterá primariamente olefinas e parafinas normais e isoolefinas e isoparafinas mínimas. O isobutileno pode, também, ser removido através da reação. As reações incluem: reação com metanol para formar MTBE, reação com água para formar álcool butílico terciário, ou a reação com ela mesma para formar um componente de gasolina C₈. Em todos os casos de reação, as parafinas não são removidas, e dessa forma, a mistura conterá parafinas normais e iso-parafinas. O teor de parafina e a composição do Refinado II impactam nas opções de processamento a jusante.

[008] Os butenos têm muitos usos. Um desses usos é para a produção de propileno por meio de metátese. O outro é para a produção de etileno e hexeno por meio de metátese. A metátese convencional envolve a reação de butenos normais

(ambos 1-buteno e 2-buteno) com etileno (principalmente a reação de 2-buteno com etileno para formar propileno). Essas reações ocorrem na presença de um grupo de catalisador de óxido metálico VIA ou VIIA, suportado ou não-suportado. Os componentes de parafina da carga de alimentação de reação são essencialmente inertes e não reagem, e são tipicamente removidos do processo por meio de uma corrente de purga no sistema de separação que segue o reator de metátese. Os catalisadores típicos para a metátese são óxido de tungstênio suportado em óxido de sílica ou rênio suportado em alumina. Exemplos de catalisadores adequados para a metátese de olefinas são descritos na patente U.S. nº 6.683.019, por exemplo. O isobutileno (isobuteno) pode ser removido da matéria prima antes da etapa de reação de metátese. A reação de isobutileno com etileno é não-produtiva e a reação com ele mesmo e/ou com outros C₄s é limitada na presença de etileno em excesso. As reações não-produtivas ocupam essencialmente os sítios de catalisador, mas não produzem produto. Caso seja permitido permanecer na carga de alimentação à unidade de metátese, a concentração dessas espécies não-reativas poderia se acumular criando limitações de capacidade. A reação de 1-buteno com etileno também é não-produtiva. Entretanto, é comum empregar um catalisador de isomerização de ligação dupla no reator de metátese para deslocar o 1-buteno para 2-buteno e permitir uma reação continuada. Os catalisadores de isomerização de ligação dupla típicos incluem óxidos metálicos básicos (Grupo IIA), suportados ou não-suportados. O óxido de magnésio e o óxido de cálcio são exemplos desses catalisadores de isomerização de ligação

dupla que podem ser fisicamente mesclados com o catalisador de metátese. Nenhum co-catalisador equivalente existe para a isomerização estrutural de isobutileno em buteno normal. No caso de um sistema de metátese convencional que emprega ambos dentre o catalisador de metátese e um catalisador de isomerização de ligação dupla co-misturado, o butadieno precisa ser removido até um nível menor que 500 ppm para evitar a obstrução rápida do catalisador de isomerização de ligação dupla. O próprio catalisador de metátese pode tolerar os níveis de butadieno de até 10.000 ppm.

[009] Em alguns casos, uma etapa de remoção de isobutileno é empregada antes da metátese. As opções incluem reagí-lo com metanol para produzir éter metil terciário butílico (MTBE), ou separar o isobutileno dos butenos por fracionamento. A patente US nº 6.358.482 apresenta a remoção de isobutileno da mistura de C4 antes da metátese. Esse esquema se reflete adicionalmente na patentes U.S. nº 6.075.173 e 5.898.091. A patente US nº 6.580.009 apresenta um processo para a produção de propileno e hexeno a partir de uma fração de etileno limitada. Com relação às razões molares entre etileno e butenos (expressos como n-butenos) de 0,05 a 0,60, os inventores utilizam uma corrente Refinado II como a matéria prima C₄.

[010] O processo de metátese típico pega a matéria prima de Refinado I e remove a maior parte de isobutileno por meio de fracionamento, conforme descrito acima para formar um Refinado II. Nessa etapa, o isobuteno também é removido mais algumas quantidades de butenos normais, dependendo das condições de fracionamento. O Refinado II é,

então, mesclado com etileno, passado através dos leitos de guarda para remover as substâncias venenosas, vaporizado e pré-aquecido, e alimentado aos reatores de metátese. As condições de operação são tipicamente de 300°C e de 20 a 30 bar de pressão. O efluente de reator seguindo a recuperação de calor é, então, separado em um sistema de fracionamento. Primeiramente, o etileno é recuperado na parte de cima de uma primeira torre e reciclado ao sistema de reator. A parte inferior da torre, então, é enviada a uma segunda torre onde o propileno é recuperado na parte de cima. Uma extração lateral é realizada contendo a maior parte dos componentes C₄ não convertidos e reciclados ao reator. A parte inferior da torre contendo o C₅ e os produtos mais pesados mais as olefinas C₄ e parafinas são enviados para a purgação. A taxa de purgação é tipicamente fixa de modo a conter parafinas C₄ suficientes para evitar que elas se acumulem na corrente de reciclagem do reator. Em alguns casos, uma terceira torre é empregada na corrente de parte inferior da torre para separar os componentes C₄ de cima e o C₅, e os componentes mais pesados como uma corrente inferior.

[011] A patente US nº 6.271.430 apresenta um processo em duas etapas relacionado à produção de propileno. A primeira etapa consiste na reação de 1-buteno e 2-buteno em uma corrente de refinado II em uma reação de auto-metátese para formar propileno e 2-penteno. Os produtos são, então, separados na segunda etapa. A terceira etapa reage especificamente o 2-penteno com etileno para formar propileno e 1-buteno. Esse processo utiliza a corrente de refinado II livre de isobutileno. Os pentenos que

reciclaram e reagiram com etileno são pentenos normais (2-penteno).

[012] A remoção de isobutileno da corrente de C₄ pode, também, ser realizada com o emprego de um sistema deisobutilenizadora de hidroisomerização e de destilação catalítica combinado para ambos removerem um isobutileno e recuperarem n-butenos com alta eficiência por meio da isomerização do 1-buteno em 2-buteno com catalisadores de isomerização conhecidos e, dessa forma, aumentando a diferença de volatilidade. Essa tecnologia combina o fracionamento convencional para a remoção de isobutileno com a hidroisomerização em uma torre de destilação catalítica. Na patente US nº 5.087.780 de Arganbright, 2-buteno é hidroisomerizado em 1-buteno à medida que o fracionamento ocorre. Isto permite que mais quantidades de equilíbrio de 1-buteno sejam formadas à medida que a mistura é separada. De maneira similar, 1-buteno pode ser hidroisomerizado em 2-buteno em uma torre de destilação catalítica. Com a separação de uma corrente de C₄ contendo isobutileno, 1-buteno, e 2-buteno (mais as parafinas), é difícil separar o isobutileno de 1-buteno visto que seus pontos de ebulição são muito próximos. Com o emprego de hidroisomerização simultânea do 1-buteno em 2-buteno com fracionamento de isobutileno, o isobutileno pode ser separado dos butenos normais com alta eficiência.

[013] A reação de metátese descrita acima é equimolar, isto é, um mol de etileno reage com 1 mol de 2-buteno para produzir 2 moles de propileno. Entretanto, comercialmente, em muitos casos, a quantidade de etileno disponível é limitada com relação à quantidade de butenos disponíveis.

Além disso, o etileno é uma matéria prima cara e deseja-se que ele limite as quantidades de etileno usadas. Como a razão entre etileno e butenos é diminuída, há uma maior tendência de os butenos reagirem com eles mesmos o que reduz a seletividade como um todo em relação ao propileno.

[014] Os catalisadores de metátese e os catalisadores de isomerização de ligação dupla são um tanto sensíveis a substâncias venenosas. As substâncias venenosas incluem água, CO₂, oxigenatos (como MTBE), compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, e metais pesados. É de prática comum empregar leitos de guarda a montante do sistema de reação de metátese para garantir a remoção dessas substâncias venenosas. Não é importante se esses leitos de guarda estão diretamente antes do sistema de reação de metátese ou adicionalmente a montante contanto que as substâncias venenosas sejam removidas e novas substâncias venenosas não sejam introduzidas subsequentemente.

[015] As reações de metátese são muito sensíveis ao local da ligação dupla de olefina e a estrutura estereo das moléculas individuais. Durante a reação, a ligação dupla em cada par de olefinas adsorve sobre a superfície e troca posições de ligação dupla com os grupos carbono com ambos os lados das ligações duplas. As reações de metátese podem ser classificadas como produtivas, meio-produtivas ou não-produtivas. Conforme descrito acima, as reações não-produtivas resultam em essencialmente na ocorrência de nenhuma reação. Quando as ligações duplas se deslocam com a reação de metátese, as novas moléculas são iguais às moléculas absorvidas originalmente e, dessa forma, nenhuma reação produtiva ocorre. Isto é típico nas reações entre

olefinas simétricas ou reações entre etileno e alfa-olefinas. Se ocorrerem reações totalmente produtivas, novos produtos serão gerados sem importar qual orientação as moléculas ocupam nos sítios. A reação entre etileno e 2-buteno para formar duas moléculas de propileno é uma reação totalmente produtiva. As reações meio produtivas são estericamente inibidas. Se o par de olefinas for adsorvido em uma orientação (tipicamente, a posição cis com relação aos grupos R fixados) quando as ligações duplas forem deslocadas, novos produtos serão formados. Alternativamente, se elas forem absorvidas em uma configuração estérica diferente (a posição trans) quando as ligações forem deslocadas, as olefinas idênticas serão formadas e, dessa forma, não serão formados novos produtos. As várias reações de metátese prosseguiram com diferentes taxas (uma reação totalmente produtiva normalmente é mais rápida que uma reação meio produtiva). A Tabela 2 resume as reações entre etileno e vários butenos, e as reações entre os próprios butenos.

[016] As reações mencionadas na Tabela 2 representam a reação de base com etileno (reação 1, 4 e 5) bem como as reações entre as várias olefinas C₄. É especificamente importante realizar uma distinção entre a seletividade de propileno das olefinas C₄ totais (incluindo isobutileno) e a seletividade de propileno a partir das olefinas C₄ normais envolvidas na reação. A reação de isobutileno com 2-buteno (reação 6) produz propileno e uma molécula C₅ ramificada. Nessa reação, o propileno é produzido com uma seletividade de % molar de 50 a partir dos C₄'s totais (similar à reação 2) mas em uma % de seletividade molar de

100 a partir do C4 normal (2-buteno). Para esses propósitos de definições, a metátese convencional é definida como a reação da corrente de olefina C₄ com etileno. Entretanto, a corrente C₄ pode, também, reagir na ausência de etileno como uma matéria prima. Essa reação é chamada de auto-metátese. Nesse caso, as reações 2, 3, 6, e 7 são as únicas reações possíveis e ocorrerão em taxas que dependem da composição de matéria prima.

Tabela 2.

nº	Reação	Tipo	Taxa	Seletividade de % molar (C ₃ H ₆ de C ₄ S total)	Seletividade de % molar (C ₃ H ₆ de n-C ₄ S)
1	2-buten+etileno → 2 propileno (Metátese convencional)	Totalmente produtivo	Rápido	100	100
2	1-buteno + 2-buteno → propileno + 2-penteno	Totalmente produtivo	Rápido	50	50
3	1-buteno + 1-buteno → etileno + 3-hexeno	Meio produtivo	Lento	0	0
4	isobutileno + etileno → Sem reação	Não produtivo	Sem reação	--	--
5	1-buteno +	Não	Sem		

	etileno → sem reação	produtivo	reação		
6	Isobutileno + 2-buteno → propileno + 2- metil 2-buteno	Totalmente produtivo	Rápido	50	100
7	Isobutileno + 1-buteno → etileno + 2- metil 2- penteno	Meio produtivo	Lento	0	0

[017] Na metátese convencional, o foco é de maximizar a reação 1 para produzir propileno. Isso irá maximizar a seletividade em relação ao propileno. Sendo assim, o etileno em excesso é usado para reduzir a extensão das reações dos butenos com eles mesmos (reações 2, 3, 6, e 7). A razão teórica é de 1/1 molar ou a razão de peso é de 0,5 de etileno em relação a n-butenos, mas é comum na metátese convencional empregar razões significativamente maiores, tipicamente, 1,3 ou uma razão molar maior para minimizar as reações 2, 3, 6 e 7. Sob as condições de etileno em excesso, e devido ao fato de que tanto o isobutileno quanto o 1-buteno não reagem com etileno (veja as reações 4 e 5), duas sequências de processo são empregadas. Primeiramente, o isobutileno é removido antes da metátese. Se o isobutileno não for removido, ele se acumulará à medida que os n-butenos forem reciclados para alcançar um alto rendimento. Em segundo lugar, 1-buteno é isomerizado em 2-buteno mediante a inclusão de um catalisador de isomerização de ligação dupla como óxido de

magnésio mesclado com o catalisador de metátese. Note que esse catalisador não causará uma isomerização estrutural (isobutileno para butilenos normais) mas apenas deslocará a ligação dupla da posição 1 para a posição 2 para os butenos normais. Dessa forma, mediante a operação com etileno em excesso, a eliminação de isobutileno da carga de alimentação de metátese antes da reação, e o uso de um catalisador de isomerização de ligação dupla, a reação 1 é maximizada. Note, entretanto, que com a remoção do isobutileno, a produção potencial de propileno ou outros produtos é perdida.

[018] Quando há etileno limitado ou não fresco (ou butilenos em excesso em relação ao etileno disponível), há atualmente duas opções disponíveis para a produção de propileno. Nesses casos, a primeira opção primeiramente irá remover isobutileno e, então, processar os butenos normais com o quanto de etileno estiver disponível. Toda a mistura apenas de n-butenos é submetida à metátese com o etileno disponível. por último, se não houver etileno fresco disponível, os C₄s irão reagir com eles mesmos (auto metátese). Sob condições de pouco etileno, as reações 2, 3, 6 e 7 irão ocorrer, tudo levando a uma seletividade de propileno inferior (50% ou menos versus 100% com relação à reação 1). A seletividade inferior resulta na produção de propileno inferior. Note que as reações 6 e 7 serão minimizadas como um resultado da remoção de isobutileno (para baixos níveis, mas não necessariamente zero). Alternativamente, os fluxos molares de etileno e de butenos podem ser combinados com a limitação do fluxo de butenos para produzir condições em que haja uma alta seletividade

dos butenos normais em relação a propileno por meio da reação 1. Com a limitação do fluxo dos n-butenos para corresponderem ao etileno, a produção de propileno é limitada pelo fluxo de butenos reduzido.

[019] Os pentenos e alguns hexenos são formados em alguma extensão no caso da metátese convencional com etileno inferior através das reações 2 e 3. O volume desses componentes dependerá da razão de etileno/n-butenos com uma razão inferior produzindo mais componentes C₅ e C₆. No caso da técnica anterior convencional, onde o isobutileno for removido antes de qualquer metátese, essas olefinas C₅ e C₆ serão olefinas normais visto que não ocorre isomerização estrutural. É possível reciclar essas olefinas de volta para a etapa de metátese em que, por exemplo, a reação com etileno e 2-penteno ocorrerá rendendo propileno e 1-buteno. O 1-buteno é recuperado e reciclado. Note, entretanto, com o etileno limitado, que a reação 1 pode ocorrer apenas até o limite da disponibilidade de etileno. Por último, esses subprodutos não-seletivos, pentenos e hexenos, devem ser purgados do sistema.

[020] A patente US nº 6.777.582 apresenta um processo para a auto-metátese de olefinas para a produção de propileno e hexeno. Nisso, a auto-metátese de uma carga de alimentação de butenos normais misturados na presença de um catalisador de metátese opera sem qualquer etileno na mistura de carga de alimentação ao reator de metátese. Alguma fração da carga de alimentação de 2-buteno pode ser isomerizada em 1-buteno e o 1-buteno formado e mais o 1-buteno na carga de alimentação reagem rapidamente com 2-buteno para formar propileno e 2-penteno. A carga de

alimentação ao reator inclui, também, a reciclagem do 2-penteno formado no reator com butenos não-reagidos para formar simultaneamente propileno e hexeno adicionais. O 3-hexeno formado na reação pode ser isomerizado em 1-hexeno.

[021] Na patente US nº 6.727.396, o etileno e o hexeno-1 são produzidos a partir de buteno-1 pela metátese de buteno-1 e pela isomerização do hexeno-3 produzido nisso em hexeno-1. O material de partida inicial é uma corrente de buteno misturado, em que o buteno-1 é isomerizado em buteno-2 com o isobutileno sendo separado disso, seguido da isomerização de buteno-2 em buteno-1, com o buteno-1 sendo a carga de alimentação à metátese.

[022] Na patente US nº 7.214.841, a fração de C₄ de um processo de craqueamento de hidrocarboneto é primeiramente submetida a uma auto-metátese antes de qualquer remoção de isobutileno e sem qualquer adição de etileno, favorecendo as reações que produzem propileno e pentenos. O etileno e o propileno produzidos são, então, removidos deixando uma corrente do C₄'s e de componentes mais pesados. O C₅ e os componentes mais pesados são, então, removidos deixando uma mistura de 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, e iso-butanos e butanos normais. O isobutileno é, em seguida, removido, de preferência, através de uma deisobutilenizadora de hidroisomerização de destilação catalítica. A corrente de C₄ livre de isobutileno é, então, misturada com o produto, e o etileno é removido do produto de auto-metátese junto com qualquer etileno externo fresco necessário e submetido à metátese convencional produzindo propileno adicional.

[023] Outro uso da corrente de olefina C₄ é como uma

matéria prima para um processo de craqueamento de olefina, em que as olefinas são reagidas com elas mesmas através de um catalisador zeolítico para produzirem uma mistura que compreende etileno, propileno, e compostos aromáticos (como benzeno). Similar ao processo de metátese, as parafinas são inertes nesse processo de craqueamento e devem ser removidas do processo através de uma corrente de purga. Ambas a patente US nº 6.307.117 e a publicação de pedido de patente U.S. nº 20050080307 descrevem esse processo. Uma mistura de tipicamente olefinas C₄ a C₆ bem como parafinas é vaporizada e alimentada a um reator carregado com um catalisador zeolítico cristalino e operando a uma temperatura entre 450 e 600°C, e uma pressão entre 10 e 70 psia. O efluente de reator é, primeiramente, enviado a uma etapa de compressão. O sistema de reator de craqueamento opera com uma pressão relativamente baixa para evitar a obstrução do catalisador no reator de craqueamento. A fim de reduzir os custos de energia em razão da refrigeração no sistema de separação subsequente, a pressão é tipicamente aumentada até pressões da ordem de 12 a 25 barg. Isto permite que as torres de fracionamento subsequentes utilizem água de resfriamento em vez de refrigeração na etapa de condensação de cima. O efluente de compressão é, então, enviado a um sistema de separação onde o etileno e o propileno são recuperados junto com uma corrente de compostos aromáticos. O etileno e o propileno são recuperados na parte superior da primeira torre. Ao contrário da metátese, esses produtos contêm quantidades suficientes de etano e propano de modo que uma purificação adicional dessa corrente é necessária. Isto pode ser

realizado mediante o fracionamento adicional ou mediante a utilização do sistema de recuperação de uma instalação adjacente como uma planta de olefinas. A parte inferior da torre contém parafinas C_4 , C_5 e C_{6+} e compostos aromáticos. Eles são enviados a uma segunda torre. A parte superior é uma corrente C_4/C_5 e a corrente C_{6+} altamente aromática é o produto da parte inferior. Os produtos de C_4 e C_5 não convertidos são tipicamente reciclados. O processo de craqueamento pode lidar com iso-olefinas e olefinas normais com uma eficiência equivalente. Não há a necessidade de remover o isobutileno, por exemplo, da carga de alimentação para maximizar a produção de propileno.

[024] Conforme descrito acima, há um interesse considerável no processamento de C_4 , C_5 , e correntes de olefina mais pesadas para produzir olefinas mais leves, como propileno. Consequentemente, existe uma necessidade significativa por processos que possam resultar na produção de propileno com alta pureza a partir dessas correntes contendo olefina com baixo custo e baixa energia.

Sumário da Descrição

[025] Em um aspecto, as modalidades apresentadas na presente invenção referem-se a um processo para a produção de propileno, sendo que o processo inclui: fracionar uma corrente de hidrocarboneto que compreende n- butenos, isobutileno, e parafinas em pelo menos duas frações incluindo uma fração de C_4 leve que compreende isobutileno e uma fração de C_4 pesada que compreende n-butenos e parafinas; colocar pelo menos uma porção da fração de C_4 pesada em contato com um catalisador de metátese para formar um produto de metátese que compreende etileno,

propileno, olefinas C_{4+} , e parafinas; fracionar o produto de metátese em pelo menos quatro frações incluindo uma fração de etileno, uma fração de propileno, uma fração de C_4 que compreende olefinas C_4 e parafinas, e uma fração C_{5+} ; craquear a fração de C_4 leve e a fração de C_{5+} para produzir uma produto de craqueamento que compreende etileno, propileno, e hidrocarbonetos mais pesados; e fracionar o produto de craqueamento em pelo menos duas frações incluindo uma fração leve que compreende propileno e uma fração que compreende hidrocarbonetos C_5 a C_6 .

[026] Em outro aspecto, as modalidades apresentadas na presente invenção referem-se a um processo para a produção de propileno, sendo que o processo inclui: colocar uma corrente de C_4 misturada que compreende n-butenos, isobutileno, e parafinas em contato com um catalisador de metátese através do qual ocorre a auto-metátese incluindo a reação de isobutileno com n-butenos para formar um produto de auto-metátese que compreende etileno, propileno, e olefinas mais pesadas incluindo isobutileno não-reagido e parafinas; fracionar o produto de auto-metátese em pelo menos quatro frações incluindo uma fração de etileno, uma fração de propileno, uma fração de C_{5+} , e uma fração de C_4 contendo n-butenos, isobutileno, e parafinas; fracionar a fração C_4 em pelo menos duas frações incluindo uma fração de C_4 leve que compreende isobutileno e uma fração de C_4 pesada que compreende n-butenos e parafinas; colocar pelo menos uma porção da fração de C_4 pesada e etileno em contato com um catalisador de metátese para formar um produto de metátese que compreende etileno, propileno, olefinas C_{4+} , e parafinas; alimentar o produto de metátese

para o fracionamento do produto de auto-metátese; craquear a fração C_{5+} para produzir um produto de craqueamento que compreende etileno, propileno, e hidrocarbonetos mais pesados; e fracionar o produto de craqueamento em pelo menos duas frações incluindo uma fração leve que compreende propileno e uma fração que compreende hidrocarbonetos C_5 a C_6 .

[027] Outros aspectos e vantagens serão aparentes a partir da descrição a seguir e das reivindicações em anexo.

Breve Descrição dos Desenhos

[028] A figura 1 é um diagrama de fluxo de processo simplificado de um processo para a produção de propileno de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção.

[029] A figura 2 é um diagrama de fluxo de processo simplificado de um processo para a produção de propileno de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção.

[030] A figura 3 é um diagrama de fluxo de processo simplificado de um processo para a produção de propileno de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção.

[031] A figura 4 é um diagrama de fluxo de um processo de metátese comparativo.

[032] A figura 5 é um diagrama de fluxo de um processo de craqueamento comparativo.

Descrição Detalhada

[033] Em um aspecto, as modalidades da presente invenção referem-se ao processamento de hidrocarbonetos C_4 a C_6 para formar olefinas mais leves, como etileno e

propileno. Em outro aspecto, as modalidades apresentadas na presente invenção referem-se à conversão das olefinas C_4 a C_6 em etileno e propileno por meio de um processo de craqueamento e metátese integrados. Mais especificamente, as modalidades apresentadas na presente invenção referem-se ao fracionamento de uma corrente de C_4 misturada para formar uma fração de C_4 leve incluindo isobutileno e uma fração de C_4 pesada incluindo 2-butenos, metátese de 2-butenos na fração de C_4 pesada, e o craqueamento subsequente de uma corrente combinada incluindo a fração de C_4 leve e os produtos de metátese C_{5+} para produzir propileno em altos rendimentos.

[034] Em outro aspecto, as modalidades apresentadas na presente invenção referem-se à auto-metátese da matéria prima de C_4 sem etileno para formar um efluente de reação que compreende etileno, propileno, olefinas C_4 não reagidas, parafinas C_4 e iso-olefinas e olefinas normais C_5/C_6 . Em algumas modalidades, o isobutileno não é removido da matéria prima para essa reação de auto-metátese. O efluente de reator é primeiramente fracionado para recuperar o etileno leve e os produtos de propileno. O efluente restante é submetido a um fracionamento continuado para recuperar um produto de C_4 acima, e C_5 , e uma corrente mais pesada. A corrente de cima de C_4 é fracionada para criar uma fração de C_4 leve que compreende isobutileno e isobuteno, e uma corrente de C_4 pesada que compreende, geralmente, butenos normais e butano normal. A corrente de C_4 pesada é mesclada com etileno e submetida à metátese. Os produtos dessa reação de metátese são misturados com os produtos da primeira reação de auto-metátese e seguem para

o sistema de separação comum. Alguns ou todos dentre C_5 e a corrente mais pesada são alimentados ao reator de craqueamento junto com alguns ou todos dentre os da parte de cima da torre de fracionamento de C_4 . O efluente do reator de craqueamento contém etileno, propileno, e compostos aromáticos.

[035] Em outras modalidades, os gases leves da reação de craqueamento podem ser enviados à zona de separação do sistema de reação de metátese. Dessa maneira, o etileno produzido na seção de reação de craqueamento pode ser usado para fornecer etileno adicional à reação de metátese, e reduzir ou minimizar o etileno de carga de alimentação necessário.

[036] A carga de alimentação de C_4 misturada aos processos apresentados na presente invenção podem incluir hidrocarbonetos C_3 a C_{6+} , incluindo efluentes de craqueamento de C_4 , C_4 a C_5 , e C_4 a C_6 , como de um craqueador de corrente ou uma unidade (FCC) de craqueamento catalítico de fluido. Outras correntes de hidrocarboneto de refinaria contendo uma mistura de olefinas C_4 podem também ser usadas. Quando os componentes C_3 , C_5 e/ou C_6 estão presentes na carga de alimentação, a corrente pode ser pré-fracionada para resultar em uma fração de C_4 primária, uma fração de C_4 a C_5 , ou uma fração de C_4 a C_6 .

[037] Os componentes de C_4 contidos na corrente de carga de alimentação podem incluir n-butano, isobutano, isobuteno, 1-buteno, 2-buteno, e butadieno. Em algumas modalidades, a carga de alimentação de C_4 misturada é pré-tratada para fornecer uma carga de alimentação de 1-buteno para a reação de metátese. Por exemplo, quando o butadieno

está presente na carga de alimentação de C_4 , o butadieno pode ser removido por meio de hidrogenação ou extração. Em outras modalidades, a carga de alimentação de butenos misturada seguindo ou em conjunto com a hidrogenação de butadieno pode ser submetida às condições de hidroisomerização para converter 1-buteno em 2-buteno, com o isobutileno sendo separado de uma corrente de 2-buteno por fracionamento. A corrente de 2-buteno pode, então, ser isomerizada de volta em 1-buteno em uma etapa subsequente para uso como carga de alimentação à porção de metátese dos processos apresentados na presente invenção.

[038] O 1-buteno pode, então, ser colocado em contato com um catalisador de metátese para converter pelo menos uma porção de 1-buteno em etileno, propileno, e os produtos de metátese C_5 a C_6 . Em algumas modalidades, 1-buteno pode estar sujeito à auto-metátese, e em outras modalidades, pode estar sujeito à metátese convencional, em que o etileno é co-alimentado com o 1-buteno ao reator de metátese.

[039] O reator de metátese pode operar com uma pressão entre 2 e 40 atmosferas em algumas modalidades, e entre 5 e 15 atmosferas em outras modalidades. O reator de metátese pode ser operado de modo que a temperatura de reação esteja situada na faixa de cerca de 50°C a cerca de 600°C ; na faixa de cerca de 200°C a cerca de 450°C em outras modalidades; e de cerca de 250°C a cerca de 400°C em ainda outras modalidades. A reação de metátese pode ser realizada com uma velocidade mássica espacial horária (WHSV) na faixa de cerca de 3 a cerca de 200 em algumas modalidades, e de cerca de 6 a cerca de 40 em outras modalidades.

[040] A reação pode ser executada colocando a olefina(s) em contato com o catalisador de metátese na fase líquida ou na fase de gás dependendo da estrutura e do peso molecular da olefina(s). Se a reação for executada na fase líquida, os solventes ou diluentes para a reação podem ser usados. Os hidrocarbonetos saturados alifáticos, por exemplo, pentanos, hexanos, ciclohexanos, dodecanos e hidrocarbonetos aromáticos como benzeno e tolueno são adequados. Se a reação for executada na fase gasosa, os diluentes como hidrocarbonetos alifáticos saturados, por exemplo, metano, etano, e/ou substancialmente gases inertes, como nitrogênio e argônio podem estar presentes. Para um alto rendimento de produto, a reação pode ser conduzida na ausência de quantidades significativas de materiais de desativação como água e oxigênio.

[041] O tempo de contato necessário para a obtenção de um rendimento desejável de produtos de reação de metátese depende de vários fatores como a atividade do catalisador, temperatura, pressão, e da estrutura da olefina(s) a ser metatetizada. A duração de tempo durante o qual as olefina(s) são colocadas em contato com o catalisador pode variar convenientemente entre 0,1 segundos e 4 horas, de preferência de cerca de 0,5 segundo a cerca de 0,5 horas. A reação de metátese pode ser conduzida por lote ou continuamente com leitos de catalisador fixos, catalisador em pasta fluida, leitos fluidizados, ou com o uso de quaisquer outras técnicas de contato convencionais.

[042] O catalisador contido no reator de metátese pode ser qualquer catalisador de metátese conhecido, incluindo óxidos do Grupo VIA e dos metais do grupo VIIA nos

suportes. Os suportes de catalisador podem ser de qualquer tipo e poderiam incluir alumina, sílica, misturas dos mesmos, zircônia, e zeólitos. Em adição ao catalisador de metátese, o catalisador contido no reator de metátese pode incluir um catalisador de isomerização de ligação dupla como óxido de magnésio ou óxido de cálcio. Em algumas modalidades, o catalisador pode incluir um promotor para reduzir a acidez; por exemplo, um metal alcalino (sódio, potássio ou lítio), cério, terra rara, etc.

[043] O efluente do reator de metátese pode ser enviado a um sistema de separação para separar o efluente de metátese em grupos de número de carbonos por meio da tecnologia bem conhecida na técnica. Por exemplo, os produtos do sistema de separação podem incluir uma corrente de etileno, uma corrente de propileno, uma corrente de C_4 , e uma corrente de C_{5+} . A corrente de propileno pode ser recuperada como uma corrente de produto, que pode, também, experimentar etapas de purificação adicionais para a obtenção de um produto de propileno de alta pureza. A corrente de C_4 pode ser reciclada de volta para o reator de metátese ou um estágio de pré-tratamento, como isomerização ou fracionamento. A corrente de etileno pode ser recuperada como uma corrente de produto, ou pode ser reciclada de volta para o reator de metátese para uso como uma matéria prima de etileno para a reação de metátese convencional.

[044] A fração de C_{5+} recuperada da separação do efluente de reator de metátese pode ser combinada com isobuteno, como o que está contido em uma fração de C_4 leve que resulta da pré-separação de uma fração de C_4 misturada, e alimentada a uma unidade de craqueamento para produzir

etileno e propileno adicionais. Em algumas modalidades, as frações de C₅ e/ou C₆ adicionais, como as que resultam do pré-fracionamento de uma fração de C₄-C₆ para resultar na carga de alimentação de buteno de metátese podem, também, ser alimentadas à unidade de craqueamento. Na unidade de craqueamento, a carga de alimentação misturada pode ser aquecida a uma temperatura na faixa de 150°C a cerca de 1000°C, suficiente para craquear os hidrocarbonetos C₄ a C₆ para formar etileno e propileno, entre outros produtos. O craqueamento pode ser realizado com o uso de craqueamento térmico, craqueamento a vapor, craqueamento catalítico, ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o craqueamento é catalítico e é realizado na presença de um catalisador zeolítico cristalino.

[045] O reator de craqueamento pode operar com uma pressão entre 1 e 20 atmosferas em algumas modalidades, e entre 2 e 110 atmosferas em outras modalidades. O reator de craqueamento pode ser operado tal que a temperatura de reação se situe na faixa de cerca de 150°C a cerca de 1000°C; na faixa de cerca de 300°C a cerca de 800°C em outras modalidades; e de cerca de 450°C a cerca de 600°C em ainda outras modalidades. A reação de craqueamento pode ser realizada na presença de um catalisador zeolítico cristalino em algumas modalidades, o catalisador zeolítico ZSM-5 em outras modalidades, e na presença de um catalisador zeolítico ZSM-5 com uma razão de Si/Al maior que 50 em algumas modalidades, e uma razão de Si/Al maior que 200 em ainda outras modalidades.

[046] O efluente do reator de craqueamento pode ser enviado a um sistema de separação para separar o efluente

de metátese em grupos de número de carbono por meio da tecnologia bem conhecida na técnica. Por exemplo, os produtos da unidade de craqueamento podem incluir etileno, propileno, C_4S , C_5S , C_6S , bem como vários compostos aromáticos. O etileno pode ser recuperado a partir do sistema de separação como um produto, ou pode ser reciclado para o reator de metátese como uma matéria prima de etileno para a reação de metátese convencional. O propileno pode ser recuperado como uma corrente de produto, a qual pode ser, também, submetida a etapas de purificação adicionais junto com a corrente de propileno de metátese para obter um produto de propileno de alta pureza. A corrente de C_4 pode ser reciclada de volta para o reator de metátese, um estágio de pré-tratamento a montante do reator de metátese, ou para a unidade de craqueamento. De maneira similar, as frações de C_5 e C_6 podem ser recicladas para um pré-fracionamento, para a unidade de metátese, ou para a unidade de craqueamento.

[047] A integração da metátese e do craqueamento, conforme descrito acima, pode resultar em um rendimento adicional de propileno em comparação com o craqueamento ou metátese sozinho. Por exemplo, os processos de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção podem rendem 10% ou mais de propileno adicional em comparação com a metátese sozinha; 15% de propileno adicionais em outras modalidades; e 20% de propileno adicionais em ainda outras modalidades, em comparação com a metátese sozinha. Por outro lado, a integração da metátese com craqueamento pode resultar em uma quantidade similar de produção de propileno enquanto se usa uma quantidade reduzida de matéria prima de

etileno.

[048] Em algumas modalidades, tanto a auto-metátese quanto a metátese convencional podem ser realizadas. Por exemplo, uma etapa de auto-metátese inicial pode ser utilizada propositadamente, onde o isobutileno pode ser reagido com os butenos normais, e as conversões de isobutileno podem alcançar 50 ou 60%. Os produtos da reação de isobutileno com 1-buteno podem incluir etileno e 2-metil 2-penteno enquanto os produtos com 2-buteno podem incluir propileno e 2-metil 2-buteno. Essas reações de auto-metátese podem ser usadas em combinação com um segundo sistema de reação de metátese convencional e uma sequência de remoção de fracionamento/isobutileno modificada para resultar em uma produção desejada de etileno e propileno da corrente de butenos inteira.

[049] Em algumas modalidades, uma olefina alimentada a um reator de metátese convencional pode incluir essencialmente butenos normais puros. Isto pode ser qualquer mistura de 1-buteno e 2-buteno e podem conter, também, parafinas C₄ como um diluente de carga de alimentação. Em algumas modalidades, o teor de isobuteno, com base em uma quantidade combinada de olefinas na mistura de carga de alimentação; pode ser menor que 10%; menor que 5% em outras modalidades; menor que 2% em outras modalidades; e menor que 1% em ainda outras modalidades.

[050] Em outras modalidades, as especificações de separação de isobuteno no estágio de pré-fracionamento podem ser relaxadas, permitindo dessa forma alguma flexibilidade ao etileno alimentado ao reator de metátese. Por exemplo, a carga de alimentação de uma quantidade de

isobuteno, como até uma concentração de isobuteno na carga de alimentação de C₄ misturada de cerca de 15%, ao reator de metátese permitirá a redução dos custos de energia como um todo visto que os requisitos de fracionamento são reduzidos. Essa flexibilidade pode permitir vantajosamente baixos custos de capital, em razão das exigências de separação relaxadas, bem como o potencial para o processo de craqueamento-metátese integrado de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção, para operar com um baixo, ou com nenhum consumo de etileno líquido. Em algumas modalidades, uma razão de etileno em relação a butenos em uma carga de alimentação de reator de metátese convencional pode situar-se na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2,5; Em outras modalidades, uma razão de etileno em relação a butenos em uma carga de alimentação de reator de metátese convencional pode situar-se na faixa de cerca de 0,8 a cerca de 2,0; e de cerca de 1,5 a cerca de 2,0 em ainda outras modalidades.

[051] Agora, com relação à figura 1, é ilustrado um diagrama de fluxo de processo simplificado de um processo para a produção de propileno de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção. Uma corrente de C₄ misturada contendo n-butenos, isobutileno, e parafinas pode ser alimentada por meio de uma linha de fluxo 10 a um fracionador 12, em que os C₄s podem ser fracionados em pelo menos duas frações, incluindo uma fração de C₄ leve, incluindo isobutileno, e uma fração de C₄ pesada, incluindo n-butenos. A fração de C₄ leve pode ser recuperada do fracionador 12 como uma fração superior por meio da linha de fluxo 14. O fracionador 12 pode ser uma torre de

fracionamento convencional ou pode ser uma torre de fracionamento de destilação catalítica em que um catalisador é utilizado para isomerizar o 1-buteno em 2-buteno e butadieno hidrogenado em 1 ou 2-buteno enquanto é realizada a separação simultânea separando a corrente de C₄ em frações de C₄ leve e C₄ pesado.

[052] A fração de C₄ pesada pode ser recuperada como uma fração inferior por meio da linha de fluxo 16 e alimentada ao reator de metátese 18. Quando usado, o etileno pode ser co-alimentado ao reator 18 por meio das linhas de fluxo 20 e/ou 22. O reator de metátese 18 pode conter um ou mais leitos 24 de um catalisador de metátese convencional ou catalisador de auto-metátese, com ou sem a funcionalidade de isomerização, adequado para converter pelo menos uma porção dos butenos lineares na fração de C₄ pesada, com ou sem o etileno co-alimentado, em etileno e propileno.

[053] O efluente do reator de metátese 18 pode ser alimentado por meio da linha de fluxo 26 a um sistema de separação 28, que pode incluir, por exemplo, um aparelho de destilação para separar o efluente em grupos de número de carbono. Conforme ilustrado, o sistema de separação 28 pode fracionar o produto de metátese em pelo menos quatro frações, incluindo uma fração contendo etileno recuperada por meio da linha de fluxo 30, uma fração contendo propileno recuperada por meio da linha de fluxo 32, uma fração de C₄ recuperada por meio da linha de fluxo 34, e uma fração de C₅₊ recuperada por meio da linha de fluxo 36. A fração de C₅ 36 pode conter componentes C₄ em adição ao C₅ e componentes mais pesados.

[054] Uma porção da fração de C_2 recuperada por meio da linha de fluxo 30 pode ser purgada do sistema por meio da linha de fluxo 38. A purga da linha 38 é utilizada primariamente para purgar os componentes de traço que podem existir na corrente de etileno, incluindo, mas não se limitando a hidrogênio, metano, e/ou etano. Se for desejado, pelo menos uma porção de etileno recuperada por meio da linha de fluxo 30 pode ser reciclada como a carga de alimentação de etileno por meio da linha de fluxo 22 ao reator de metátese 18.

[055] A fração de C_4 recuperada por meio da linha de fluxo 34 pode ser reciclada para o reator de metátese 18 por meio da linha de fluxo 40. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção da fração de C_4 pode ser reciclada para o fracionador 12 por meio da linha de fluxo 41. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção da fração de C_4 pode ser purgada, se necessário, por meio da linha de fluxo 42. A purga através da linha 42 pode servir para purgar as parafinas C_4 do sistema que poderiam, de outra maneira, se acumular em níveis substanciais à medida que o reciclo é aumentado para permitir uma alta conversão como um todo das olefinas C_4 . Tipicamente, a corrente 34 pode conter entre 30 e 60% de parafinas como um resultado do acúmulo de reciclo das parafinas no sistema.

[056] Embora não esteja ilustrada, a fração de C_4 recuperada por meio da linha de fluxo 34 pode ser alternativamente alimentada a uma unidade de craqueamento a jusante, conforme descrito abaixo.

[057] A fração de C_4 leve, incluindo isobutileno, na linha de fluxo 14 e a fração de C_{5+} recuperada por meio da

linha de fluxo 36 podem ser alimentadas a uma unidade de craqueamento 44. Adicionalmente, os componentes C_5 e/ou C_6 adicionais, como a partir de um pré-fracionamento de uma fração de C_4 a C_6 (não mostrado) podem ser alimentados por meio da linha de fluxo 46 para a unidade de craqueamento 44. Na unidade de craqueamento 44, os hidrocarbonetos são submetidos a temperaturas elevadas, conforme descrito acima, para craquear os hidrocarbonetos de modo a formar propileno e etileno, entre outros componentes.

[058] O efluente da unidade de craqueamento 44 pode ser alimentado por meio da linha de fluxo 48 para um sistema de separação 50, que pode incluir, por exemplo, um aparelho de destilação para separar o efluente em grupos de número de carbono. O sistema de separação 50 pode fracionar o produto de craqueamento em pelo menos duas frações, como a fração de luzes incluindo propileno, e uma fração pesada incluindo hidrocarbonetos C_5 e C_6 , por exemplo. Conforme ilustrado, o sistema de separação 50 pode fracionar o produto de craqueamento em pelo menos três frações, incluindo uma fração contendo etileno recuperada por meio da linha de fluxo 52, uma fração contendo propileno recuperada por meio da linha de fluxo 54, e uma fração C_{4+} recuperada por meio da linha de fluxo 56. Se necessário, a fração C_{4+} pode ser adicionalmente separada em uma fração de C_4 , uma fração C_5 a C_6 , e em uma fração de compostos aromáticos. Uma porção da fração de C_{4+} pode ser reciclada para o fracionador 12. Por outro lado, uma porção da fração de C_{4+} , como os hidrocarbonetos C_5 a C_6 , pode ser reciclada para a unidade de craqueamento por meio da linha de fluxo 60; em algumas modalidades, uma porção da fração de C_{4+} , como os compostos

aromáticos, pode ser purgada por meio da linha de fluxo 62.

[059] Em algumas modalidades, a corrente contendo etileno 52 pode ser enviada ao sistema de reação de metátese para a reação com as olefinas C_4 no reator de metátese 18. Em outras modalidades, o propileno na corrente 54 pode ser mesclado com o propileno na corrente 32 para formar o produto de propileno. Nas modalidades adicionais, o sistema de separação 50 pode produzir uma corrente de etileno/propileno misturada em vez de correntes separadas 52 e 54. A corrente de etileno/propileno misturada poderia, então, ser mesclada com o efluente do reator de metátese 26 para utilizar os sistemas de fracionamento de etileno e propileno comuns com um sistema de separação 28 e, dessa forma, reduzir os custos de capital e de utilidade.

[060] Agora, com relação à figura 2, em que os numerais similares representam partes similares, é ilustrado um diagrama de fluxo de processo simplificado de um processo para a produção de propileno de acordo com as modalidades apresentadas na presente invenção. Nessa modalidade, uma matéria prima misturada de C_4 70 contendo ambos os butenos normais e o isobutileno junto com as parafinas é alimentada a um reator de auto-metátese 72 contendo pelo menos um leito 74 de catalisador de auto-metátese. O contato dos butenos e do isobutileno com o catalisador de auto-metátese pode produzir propileno e ambos os n-pentenos/hexenos e iso-pentenos/hexenos. Com importância, até o ponto em que o isobutileno está presente, a seletividade de propileno dos n-butenos pode ser tão alta quanto 100%, conforme mostrado na Tabela 2. Adicionalmente, até o ponto em que é produzido a partir da auto-metátese, o etileno no efluente de auto-

metátese pode estar disponível para a reciclagem por meio da linha de fluxo 30 para uso na unidade convencional de metátese 18.

[061] Seguindo a reação de auto-metátese, o efluente do reator de auto-metátese 72 pode ser alimentado por meio da linha de fluxo 76 junto com o efluente convencional de metátese recuperado do reator 18 por meio da linha de fluxo 26 para a unidade de separação 28, produzindo frações de número de carbono conforme descrito com relação à figura 1.

[062] No sistema de separação 28, a fração de C₄ contém olefinas C₄ não reagidas e quaisquer parafinas C₄ encontradas na carga de alimentação misturada 70. A composição foi alterada consideravelmente em razão da reação das olefinas no reator de auto-metátese 72. Essa corrente é enviada ao fracionador 12. No fracionador 12, a corrente de C₄ é separada em uma fração de C₄ leve, recuperada por meio da linha 14 e contém isobutileno não reagido, isobuteno e alguma fração de butenos normais e butano normal, e uma fração de C₄ pesada recuperada por meio da linha 16 e contendo primariamente butenos normais e butano normal. A corrente 77 pode permitir a purga das parafinas a partir do sistema de metátese. A fração de C₄ pesada do fracionador 12 é encaminhada para o reator de metátese 18 por meio da linha 16. Essa corrente pode ser mesclada com etileno por meio da linha 20 ou linha 22. Note que, visto que uma grande fração das olefinas C₄ reagiram no reator de auto-metátese 72, uma quantidade consideravelmente reduzida de etileno é necessária para ser adicionada por meio das linhas 20 ou 22 de modo a manter uma razão de etileno/butenos equivalente para o reator de

metátese 18.

[063] A fração de C₅ recuperada da unidade de separação 28 conterá pentenos e hexenos (ambos iso e normal). Essa fração pode servir como alimento ao reator de craqueamento 44 via linha 36, conforme descrito na Figura 1. Essa corrente não conterá quantidades substanciais de parafinas C₄ conforme é o caso para a linha 34. Ao empregar a reação de metátese e ao produzir olefinas C₅ e C₆ da reação das olefinas C₄, o processo usou a reação para separar as parafinas das olefinas antes de penetrar no sistema de reação de craqueamento 44. Conforme discutido acima, o sistema de reação de craqueamento opera em pressão baixa e deve empregar uma etapa de compressão a fim de alcançar a separação econômica dos produtos que seguem o reator. Uma vez que as parafinas estão contidas na matéria-prima, isso aumentará significativamente as utilidades de compressão e o custo de capital. À medida que as olefinas não reagidas são recicladas de volta ao reator de craqueamento via linha 60, a concentração de parafinas acumula e o débito de compressão aumenta dramaticamente. Ao integrar o sistema de reação de metátese com o sistema de reator de craqueamento, as parafinas podem ser removidas efetivamente na pressão superior do sistema de metátese, empregando bombas opostas aos compressores e, assim, as utilidades gerais do sistema são reduzidas drasticamente. Isso é válido tanto para a integração da Figura quanto para a integração da Figura 2.

[064] Conforme descrito pela Figura 1, a corrente de etileno 52 e/ou a corrente de propileno 54 do sistema de separação 28 pode ser integrada ao sistema de separação para os sistemas do reator de metátese/ auto-metátese.

[065] Em algumas modalidades, pode existir uma de alimentação C₄ misturada fresca adicional ao sistema no fracionador 12, como via linha de fluxo 78, oposta a toda carga de alimentação C₄ que penetra no sistema via linha 70. Seria característico dessa corrente conter altas concentrações de parafinas que pudessem, então, ser purgadas via linha 77 antes de penetrarem no reator 18 e no sistema de separação 28.

[066] Em algumas modalidades, permite-se que C₅ e componentes mais pesados permaneçam com a fração de C₄ misturada servida como alimento ao fracionador 12. Os isopentenos formados na etapa de auto-metátese poderiam ser subsequentemente reagidos com etileno no reator de metátese convencional. O isobutileno poderia ser reformado pela reação com etileno de carga de alimentação e/ou propileno de produto. Observa-se, entretanto, que à medida que se permite que os pentenos normais passem para a metátese convencional, esses reagem para formar propileno e butenos normais que é uma reação desejável. Nesse momento, existe uma mistura de n-butenos, isobutileno e butenos normais e iso e algum C₅ e material pesado.

[067] Em algumas modalidades, conforme ilustrado na Figura 3, a corrente C₄ misturada 40, contendo butenos normais não reagidos (1-buteno e 2-buteno) e qualquer isobutileno não reagido, pode servir como alimento a um deisobutilinizador 80. O deisobutilinizador 80 pode incluir, por exemplo, uma coluna de destilação reativa 82 para uma hidroisomerização concorrente de 1-buteno para 2-buteno e separação do 2-buteno de isobutileno, como descrito na patente U.S. Nº 5.080.780 e 7.045.669, que são,

cada uma, incorporadas por meio desse a título de referência.

[068] Os exemplos a seguir ilustram as vantagens únicas e inesperadas de integração dos sistemas de reator de metátese e dos sistemas de reator de craqueamento. A integração pode reduzir as utilidades para o sistema de reator de craqueamento através da separação de modo reativo das parafinas C_4 das olefinas C_4 . Ainda, a integração pode permitir que quantidades similares ou maiores de propileno sejam produzidas de uma corrente C_4 misturada com quantidades similares ou menores de matéria-prima de etileno valioso.

EXEMPLOS

[069] Os seguintes exemplos são derivados das técnicas de modelação. Embora o trabalho tenha sido desempenhado, os inventores não apresentam esses exemplos no tempo passado a fim de cumprir com as regras aplicáveis.

[070] Para cada dos estudos de simulação, a carga de alimentação de olefina é de 100 kg/h. As composições de carga de alimentação de butenos misturados incluem 15 % de isobuteno misturado com n-butenos e o n-butano não é incluído na carga de alimentação simulada. Para as simulações de craqueamento, o isobuteno é usado como a iso-olefina C_4 , 2-metil 2-buteno é usado como a carga de alimentação modelo para o iso-penteno, 2-metil 2-penteno é usado como a carga de alimentação modelo para o iso-hexeno e 1-hexeno é usado como a carga de alimentação modelo para a carga de alimentação n- C_6 .

[071] Para a simulação do craqueador, um reator de conversão é usado. A distribuição do produto para o

craqueamento da olefina é obtida de "Cracking of pentenes to C₂-C₄ light olefins over zeolites and zeotypes: Role of topology and acid site strength and concentration," Bortnovsky et al., Applied Catalysis A: General, 287, 2005, 203 a 213. Uma distribuição de produto típico para a reação de craqueamento com o uso de ZSM-5 como o catalisador é mostrado na Tabela 3. O exemplo fornecido é para o craqueamento de 2-metil 2-buteno. A Tabela 3 também fornece a estequiometria de reação correspondente que poderia ser usada no reator de conversão que simula o craqueador.

Tabela 3. Uma distribuição de produto típica para a reação de craqueamento com o uso de ZSM-5 como o Craqueamento do catalisador 2-Metil 2 -Buteno

Carga de Alimentação:	Conversão:	
2-metil 2-buteno	85%	
Componente	Seletividade (%)	Distribuição de Produto (% em peso)
Parafinas	7,5	6,38
Etano	3	2,55
Propano	2,5	2,13
n-Butano	2	1,7
Etileno	8,5	7,23
Propileno	34	28,9
Butenos	35	29,75
1-buteno	6,53	5,55
trans-2-buteno	7,92	6,73

Cis-2 buteno	6,11	5,19
Isobutileno	14,44	12,27
Pentenos	5	4,25 + 15
1-penteno	2	1,7
2-metil 2-buteno	--	15(carga de alimentação não convertida)
trans-2-penteno	2	1,7
cis-2-penteno	1	0,85
Hexenos	5	4,25
1-hexeno	0,4	0,34
trans-2-hexeno	2,15	1,83
cis-2-hexeno	1,00	0,85
trans-3-hexeno	1,10	0,94
cis-3-hexeno	0,35	0,30
Aromáticos	5	4,2
Benzeno	0,4	0,34
Tolueno	2,1	1,79
orto-Xileno	0,83	0,71
meta-Xileno	0,83	0,71
para-Xileno	0,84	0,71

Exemplo Comparativo 1: Metátese Convencional de Linha de Base

[072] Um processo de metátese convencional é simulado. O isobuteno 400 na carga de alimentação C₄ 402 é removido via separador 404 antes de a carga de alimentação ser

enviada ao reator de metátese convencional 406. O etileno 408 é servido como alimento ao reator de metátese 406 em uma taxa para manter uma razão molar entre etileno e n-buteno na entrada para o reator de metátese convencional 406 em 1,8 (38,5 kg/h de carga de alimentação de etileno). Uma utilização de C₄ geral de 96 % e uma utilização de C₂ geral de 94 % são usadas para simular o efluente do reator de metátese 410, que é subsequentemente separado em C₂S 412, C₃S 414, C₄S 416 e C₅₊ 418, com as correntes de reciclagem e de purga C₂ e C₄ 420, 422, 424 e 426. Os detalhes e resultados da simulação são dados na Tabela 4. O propileno produzido é 112,4 kg/h, resultando somente da metátese convencional de butenos e etileno.

Tabela 4.

Corrente	402	400	408	414	420	426	418
Descrição	Carga de alimentação de buteno	Isobuteno	Etileno	Propileno	Purga de C ₂	Purga de C ₄	Purga de C ₅ /C ₆
Taxa (kg/h)	100	15,75	38,5	112,4	2,11	3,88	4,51

Exemplo 1

[073] Um processo similar àquele ilustrado na Figura 1 é ilustrado. A razão entre etileno e n-buteno foi mantida a 1,79. As utilizações de C₄ e C₂ de 96 % e 94 %, respectivamente, são usadas para simular o reator de metátese 18. Nenhuma carga de alimentação C₄₊ adicional é

servida como alimento ao craqueador 44 via linha de fluxo 46 e o craqueador C_{4s} é reciclado no fracionador 12. Os detalhes e resultados da simulação são dados na Tabela 5. O propileno produzido é 128,2 kg/h, resultando da metátese convencional e craqueamento.

Tabela 5.

Corrente	10	14	20	32	38
Descrição	Carga de alimentação de Buteno	Isobutileno	Etileno	Propileno	Purga de C ₂
Taxa (kg/h)	100	20,73	40,5	117,2	2,11
Corrente	42	62	52	54	54 + 32
Descrição	Purga de C ₄	Purga de C ₅ /C ₆	Etileno	Propileno	Propileno Total
Taxa (kg/h)	,82	0,09	2,71	11,02	128,22

[074] O Exemplo 1 indica que 14% de propileno adicional podem ser produzidos sobre o processo de metátese convencional do Exemplo Comparativo 1. O processo integrado, incluindo craqueamento e metátese, permite o processamento adicional do isobutileno e produtos de C₅/C₆ produzidos na metátese convencional para produzir propileno adicional, resultando purga reduzida de materiais de C₅/C₆ a partir do processo. O craqueador produz adicionalmente uma pequena quantidade de aromáticos (1,7 kg/h).

Exemplo 2

[075] O Exemplo 2 também simula um processo similar àquele ilustrado na Figura 1, em que a corrente de

reciclagem do craqueador é enviada de volta ao craqueador via linha de fluxo 60 e nenhuma reciclagem do craqueador é enviada ao fracionador 12. A razão entre etileno e n-buteno é mantida a 1,79. As utilizações de C₄ e C₂ de 96 % e 94 %, respectivamente, são usadas para simular o reator de metátese 18. Nenhuma carga de alimentação de C₄₊ adicional é servida como alimento ao craqueador 44 via linha de fluxo 46 e o craqueador C_{4s} é reciclado no fracionador 12. Os detalhes e resultados da simulação são dados na Tabela 6. O propileno produzido é de 124,6 kg/h, resultando da metátese convencional e craqueamento.

Tabela 6.

Corrente	10	14	20	32	38
Descrição	Carda de alimentação de Buteno	Isobutileno	Etileno	Propileno	Purga de C ₂
Taxa (kg/h)	100	15,75	38,5	112	2,05
Corrente	42	62	52	54	54 + 32
Descrição	Purga de C ₄	Purga de C ₅ /C ₆	Etileno	Propileno	Propileno Total
Taxa (kg/h)	3,78	0,53	3,12	12,62	124,62

[076] O Exemplo 2 indica que 11 % de propileno adicional podem ser produzidos sobre o processo de metátese convencional do Exemplo Comparativo 1. Conforme comparado ao esquema de fluxo do Exemplo 1, existe uma redução de 3 % DNA taxa de produção de propileno quando a reciclagem do craqueador é enviada de volta ao craqueador.

Exemplo 3

[077] A configuração do processo para esse Exemplo é a mesma para o Exemplo 1 com as diferenças a seguir. A razão entre etileno e n-buteno é mantida em 1,0, como comparada a 1,8 no Exemplo 1 e, permite-se que cerca de 50 % do isobuteno na carga de alimentação de C4 misturada passe através do fracionador 12 para o reator de metátese convencional 18. Essas alterações da carga de alimentação reduzem as especificações no deisobutanizador a jusante do reator de metátese. Adicionalmente, o isobuteno é metade tão produtivo quanto o etileno na produção de propileno por metátese, em que a olefina C₅ ramificada resultante (2-metil 2-buteno) pode ser enviada ao craqueador 44 via linha de fluxo 36 para produzir olefinas leves adicionais. Os detalhes e resultados da simulação são dados na Tabela 7. O propileno produzido é de 117,1 kg/h, resultando da metátese convencional e craqueamento.

Tabela 7.

Corrente	10	14	20	32	38
Descrição	Carga de alimentação de Buteno	Isobutileno	Etileno	Propileno	Purga de C ₂
Taxa (kg/h)	100	11,38	30,2	103,2	1,17
Corrente	42	62	52	54	54 + 32
Descrição	Purga de C ₄	Purga de C ₅ /C ₆	Etileno	Propileno	Propileno Total
Taxa (kg/h)	3,99	0,01	3,39	13,9	124,62

[078] As condições do processo do Exemplo 3 resultam em uma diminuição modesta na produção de propileno quando comparadas aos Exemplos 1 e 2. Entretanto, é importante reconhecer o benefício adicionado do consumo de etileno reduzido e menos separações de C₄ estringentes.

Exemplo 4

[079] A configuração do processo para esse Exemplo é a mesma para o Exemplo 1 com as diferenças seguintes. A razão entre etileno e n-buteno na entrada do reator de metátese convencional 18 é ajustada de modo que não exista consumo de etileno líquido no processo, isto é, a quantidade de etileno servido como alimento ao reator de metátese convencional é a mesma que a do etileno produzido no craqueador. Adicionalmente, como no Exemplo 3, permitiu-se que cerca de 50 % do isobuteno no refinado passasse através do reator de metátese convencional 18. Os detalhes e resultados da simulação são dados na Tabela 8. O propileno produzido é de 83,3 kg/h, resultante da metátese convencional e craqueamento.

Tabela 8.

Corrente	10	14	20	32	38
Descrição	Carga de alimentação de Buteno	Isobutileno	Etileno	Propileno	Purga de C ₂
Taxa (kg/h)	100	17,57	6,75	55,81	0,29
Corrente	42	62	52	54	54 + 32
Descrição	Purga de C ₄	Purga de C ₅ /C ₆	Etileno	Propileno	Propileno Total

Taxa (kg/h)	3,99	0,03	6,76	27,54	83,3
----------------	------	------	------	-------	------

[080] Enquanto o Exemplo 4 resulta em uma produção de propileno inferior, o Exemplo fornece a vantagem de operar sem a necessidade de uma corrente de carga de alimentação de etileno e com menos especificações de separação de isobutileno estrigente. Os Exemplos 3 e 4 ilustram a flexibilidade dos processos de acordo com as modalidades reveladas no presente documento para acomodar as exigências de carga de alimentação variadas adequadas tanto para os refinadores integrados e não integrados.

Exemplo Comparativo 2: Craqueador Independente

[081] As simulações são realizadas para um craqueador independente, similar àquele ilustrado na Figura 5, utilizando diferentes cargas de alimentação para o craqueador. As cargas de alimentação que são usadas incluem:

- a) refinado de C₄ (representativo de n-buteno e iso-buteno),
- b) 2-metil 2-buteno (representativo de iso-penteno),
- c) 1-hexeno (representativo de n-hexeno) e
- d) 2-metil 2-penteno (representativo de iso-hexeno).

[082] A carga de alimentação para o craqueador 500 é fornecida via linha de fluxo 502, em que o efluente 504 é calculado conforme descrito acima. O efluente resultante 504 é, então, separado para produzir uma fração de C₂/C₃ 506, uma fração de C₄-C₆ 508 e uma fração aromática 510. Uma porção da fração de C₄-C₆ pode ser purgada via linha de fluxo 512. Os resultados das simulações das cargas de alimentação acima a a d são dados na Tabela 9.

Tabela 9.

	Corrente	502	506	508	510	512
Caso	Descrição	Carga de alimentação do craqueador	Etileno/ Propileno	Reciclagem de C ₄ -C ₆	Aromáticos	Purga de C ₄ -C ₆
a: Rafinato de C ₄	Taxa (kg/h)	100	15,35/ 61,37	397,3	9,03	4,02
b: etileno 2 buteno	Taxa (kg/h)	100	15,38/ 61,51	371,8	9,06	3,76
c: 1-hexeno	Taxa (kg/h)	100	15,35/ 61,39	392,6	9,03	3,97
d: etil 2-pentano	Taxa (kg/h)	100	14,93/ 59,72	390,3	11,5	3,95

[083] Os resultados mostram que as taxas de produção de propileno das olefinas diferentes são muito similares. Uma diferença significativa em cada um dos casos do craqueador é que as taxas de reciclagem do craqueador são substanciais. Em cada dos casos a até d, a taxa de reciclagem do craqueador é de cerca de 3,9 vezes a taxa de fluxo de carga de alimentação. Em contraste, as taxas de reciclagem para os processo, de acordo com as modalidades reveladas no presente documento, como mostradas pelos Exemplos 1 a 4, mostram as taxas de reciclagem do craqueador de 8 a 52 kg/h, se situando na faixa de 2 a 13 % de reciclagem dos Exemplos Comparativos 2a a 2d.

Exemplo 5

[084] Um processo similar àquele ilustrado na Figura 3 é simulado, incluindo tanto a metátese convencional quanto a auto-metátese. A razão entre etileno e n-buteno é ajustada para resultar em zero consumo de etileno líquido, similar ao Exemplo 4 acima. As utilizações de C₄ e C₂ de 96 % e 94 %, respectivamente, são usadas para simular o reator de metátese 18. Os detalhes e resultados da simulação são dados na Tabela 10. O propileno produzido é 83,4 kg/h, resultando da metátese convencional, auto-metátese e craqueamento.

Tabela 10.

Corrente	70	14	20	32	38
Descrição	carga de alimentação de buteno	Isobutileno	Etileno	Propileno (auto/convencional)	Purga de C ₂
Taxa (kg/h)	100	4,44	7,37	53,37 (16,31 / 37,18)	0,27
Corrente	42	62	52	54	54 + 32
Descrição	Purga de C ₄	Purga de C ₅ /C ₆	Etileno	Propileno	Propileno Total
Taxa (kg/h)	3,86	0,02	7,37	29,94	83,4

[085] Conforme descrito acima, as modalidades reveladas no presente documento fornecem a metátese integrada e craqueamento das cargas de carga de alimentação de C₄-C₆. A integração do craqueador no processo de metátese mostra

claramente uma vantagem de rendimento de propileno. Outras vantagens também são reconhecidas utilizando-se as variações do processo, em que a flexibilidade dos processos revelados no presente documento fornece vantagens de custo significantes para os refinadores que têm um suprimento de etileno limitado. Adicionalmente, os processos de acordo com as modalidades reveladas no presente documento podem permitir a produção de propileno de alta pureza de olefinas C₄ em baixo custo e baixo consumo de energia.

[086] Visto que a descrição inclui um número limitado de modalidades, aqueles indivíduos versados na técnica, que têm benefício dessa descrição, apreciarão que outras modalidades podem ser desenvolvidas desde que não se afaste do escopo da presente descrição. Em conformidade, o escopo deveria ser limitado apenas pelas reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de propileno, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

fracionar uma corrente de hidrocarboneto que compreende n-butenos, isobutileno, e parafinas em pelo menos duas frações incluindo uma fração de C₄ leve que compreende isobutileno e uma fração de C₄ pesada que compreende n-butenos e parafinas;

colocar em contato pelo menos uma porção da fração de C₄ pesada com um catalisador de metátese para formar um produto de metátese que compreende etileno, propileno, olefinas C₄₊, e parafinas;

fracionar o produto de metátese em pelo menos quatro frações incluindo uma fração de etileno, uma fração de propileno, uma fração de C₄ que compreende olefinas C₄ e parafinas, e uma fração de C₅₊;

craquear a fração de C₄ leve e a fração de C₅₊ para produzir um produto de craqueamento que compreende etileno, propileno, e hidrocarbonetos mais pesados; e

fracionar o produto de craqueamento em pelo menos duas frações incluindo uma fração leve que compreende propileno e uma fração que compreende hidrocarbonetos C₅ a C₆.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender reciclar pelo menos uma porção da fração de C₄ que compreende olefinas C₄ e parafinas para pelo menos um dos fracionamentos de uma corrente de C₄ misturada e para o contato.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que colocar em contato compreende colocar em contato o etileno e a fração de C₄

pesada com o catalisador de metátese.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metátese é mesclado com um catalisador de isomerização e em que os n-butenos compreendem 1-buteno e 2-buteno, o processo compreendendo adicionalmente:

colocar em contato pelo menos um dentre uma corrente de C₄ misturada e a fração de C₄ pesada com o catalisador de isomerização para converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender reciclar pelo menos uma porção da fração que compreende hidrocarbonetos C₅ a C₆ para o craqueamento.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o craqueamento é realizado na presença de um catalisador de zeólito cristalino.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos uma porção do catalisador zeolítico cristalino compreende ZSM-5.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ZSM-5 tem uma razão de sílica em relação à alumina de pelo menos 50.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender adicionalmente alimentar pelo menos um dentre os hidrocarbonetos C₅ e C₆ para o craqueamento.

10. Processo para a produção de propileno, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

colocar em contato uma corrente de C₄ misturada que

compreende n-butenos, isobutileno, e parafinas com um catalisador de metátese através do qual ocorre a auto-metátese incluindo a reação de isobutileno com os n-butenos para formar um produto de auto-metátese que compreende etileno, propileno, e olefinas mais pesadas incluindo isobutileno não reagido e parafinas;

fracionar o produto de auto-metátese em pelo menos quatro frações incluindo uma fração de etileno, uma fração de propileno, uma fração de C₅₊, e uma fração de C₄ contendo n-butenos, isobutileno, e parafinas;

fracionar a fração de C₄ em pelo menos duas frações incluindo uma fração de C₄ leve que compreende isobutileno e uma fração de C₄ pesada que compreende n-butenos e parafinas;

colocar em contato pelo menos uma porção da fração de C₄ pesada e etileno com um catalisador de metátese para formar um produto de metátese que compreende etileno, propileno, olefinas C₄₊, e parafinas;

alimentar o produto de metátese para o fracionamento do produto de auto-metátese;

craquear a fração de C₅₊ para produzir um produto de craqueamento que compreende etileno, propileno, e hidrocarbonetos mais pesados; e

fracionar o produto de craqueamento em pelo menos duas frações incluindo uma fração leve que compreende propileno e uma fração que compreende hidrocarbonetos C₅ a C₆.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender alimentar a fração de C₄ leve para o craqueamento.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 10,

CARACTERIZADO pelo fato de compreender adicionalmente reciclar pelo menos uma porção da fração que compreende hidrocarbonetos C₅ a C₆ para o craqueamento.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de auto-metátese compreende pelo menos um dentre um óxido de metal do Grupo VIA e Grupo VIIA.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de auto-metátese é suportado em pelo menos um dentre sílica, alumina, zircônia, e zeólito.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de auto-metátese compreende óxido de tungstênio em um suporte de sílica.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metátese compreende pelo menos um dentre um óxido de metal do Grupo VIA e Grupo VIIA.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metátese é suportado em pelo menos um dentre sílica, alumina, zircônia, e zeólito.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metátese compreende óxido de tungstênio em um suporte de sílica.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metátese é mesclado com um catalisador de isomerização.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19,

CARACTERIZADO pelo fato de que o catalisador de isomerização compreende pelo menos um dentre um óxido de metal do Grupo IA e do Grupo IIA.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de isomerização compreende pelo menos um dentre óxido de magnésio, óxido de cálcio, e combinações dos mesmos.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metátese é formulado para ter tanto uma função de reação de metátese quanto uma função de isomerização de ligação dupla.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os n-butenos compreendem 1-buteno e 2-buteno, sendo que o processo compreende adicionalmente:

colocar em contato pelo menos um dentre a fração de C₄ e a fração de C₄ pesada com o catalisador de isomerização para converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender adicionalmente pelo menos um dentre:

reciclar pelo menos uma porção da fração de etileno ao contato de metátese;

reciclar etileno do produto de craqueamento ao contato de metátese; e

alimentar uma corrente de hidrocarboneto contendo etileno ao contato de metátese.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma razão de etileno em

relação a n-buteno em uma carga de alimentação ao contato de metátese está em uma faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,5.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma razão de etileno em relação a n-buteno em uma carga de alimentação ao contato de metátese está em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2,0.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a fração de C₄ misturada compreende adicionalmente butadieno, sendo que o processo compreende adicionalmente hidrogenar pelo menos uma porção do butadieno.

FIG. 1

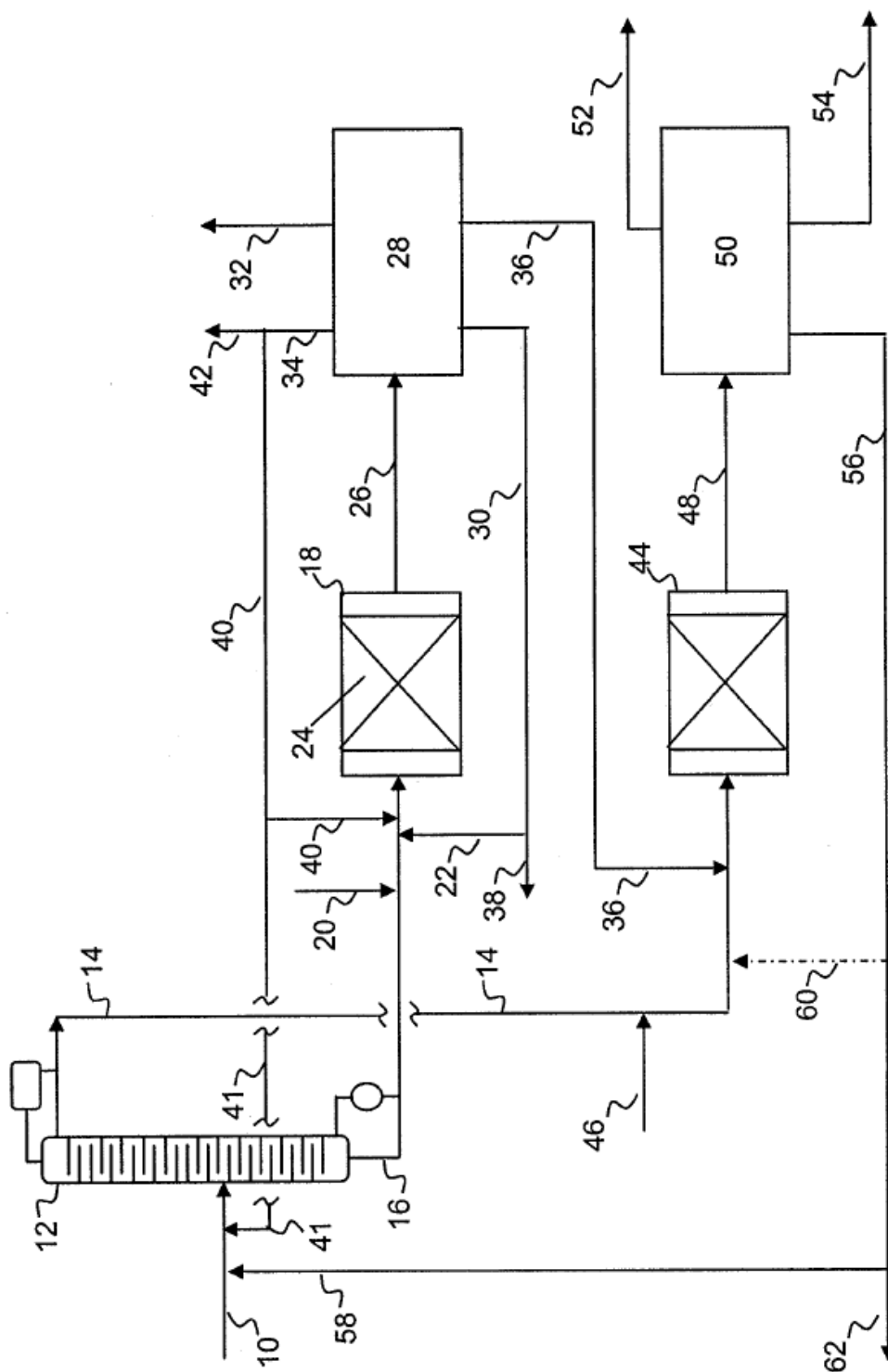


FIG. 2

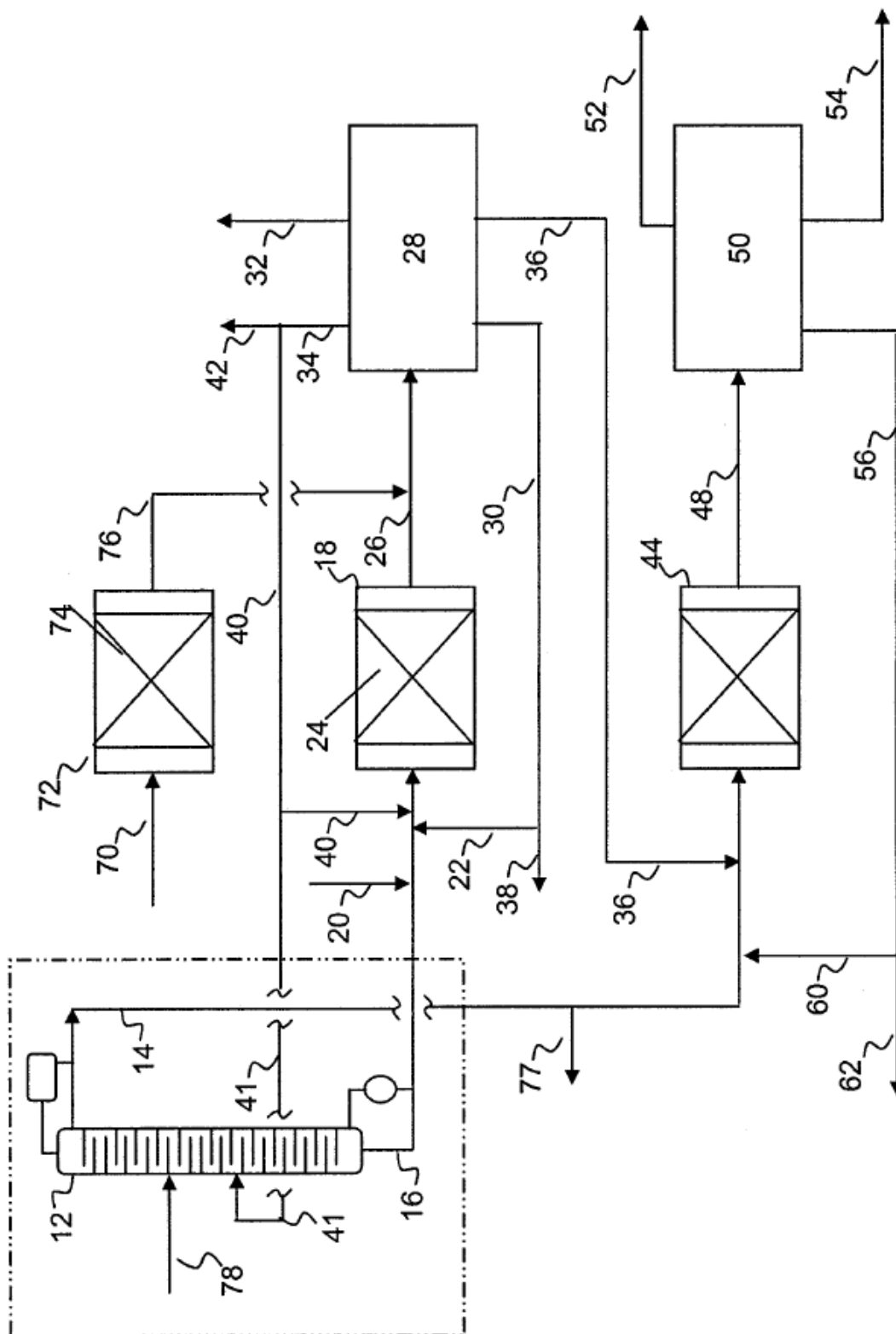


FIG. 3

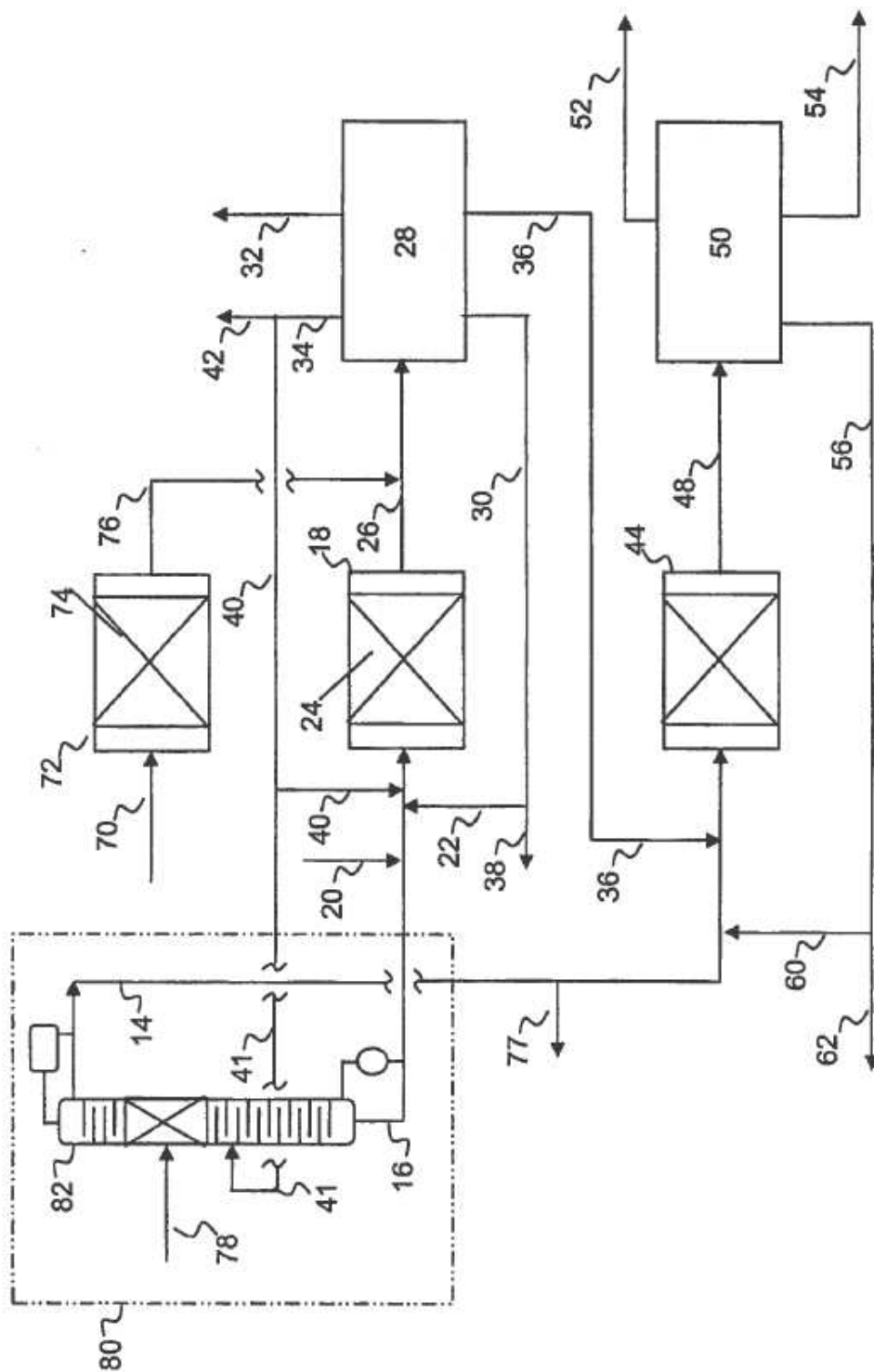


FIG. 4

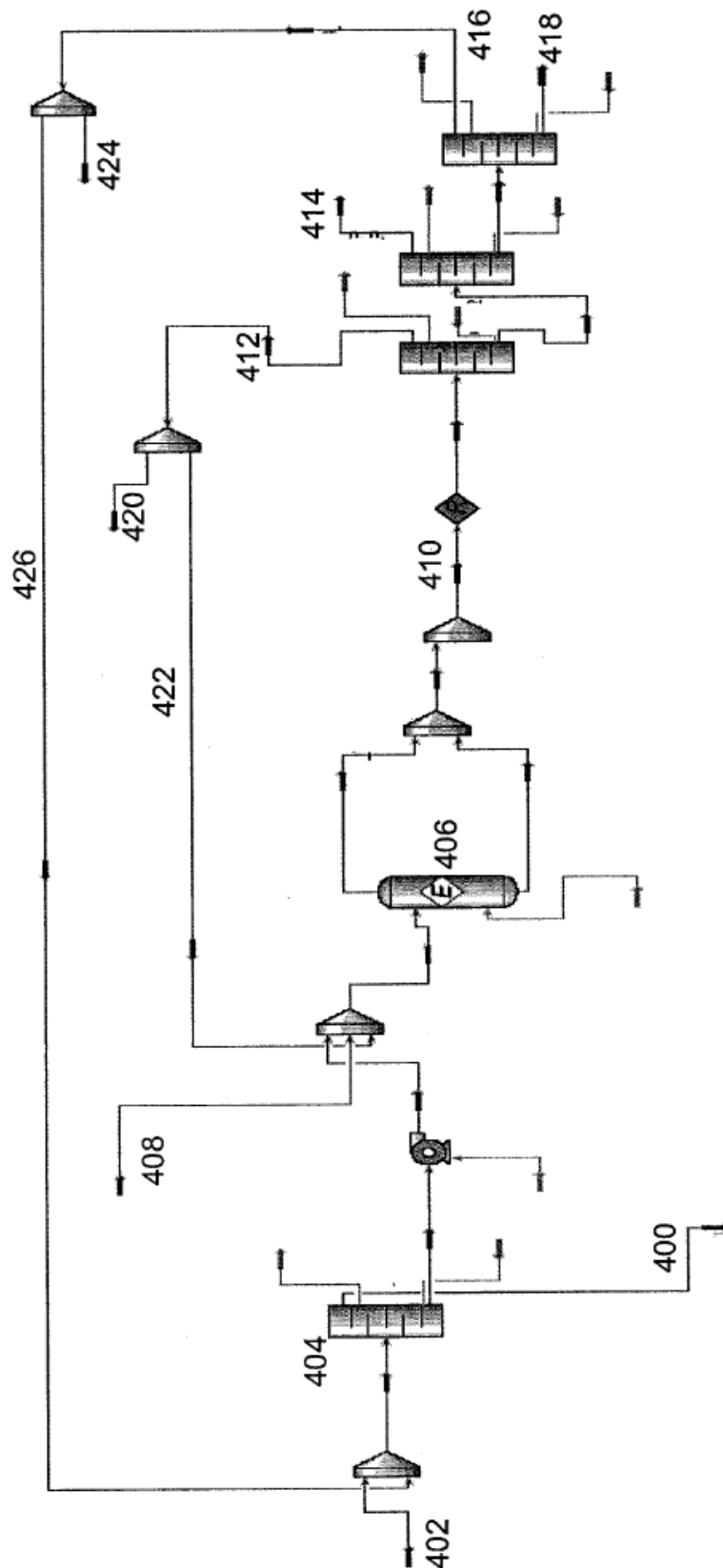


FIG. 5

