



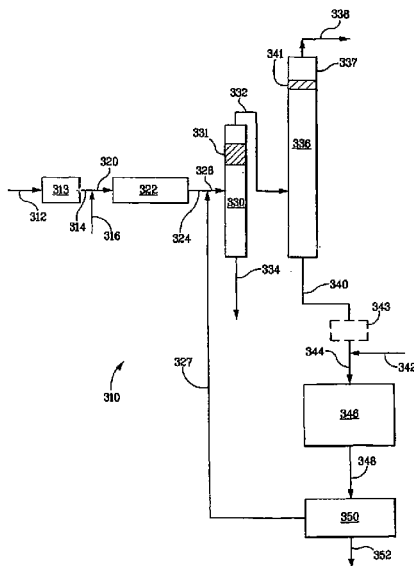
(22) Data de Depósito: 07/04/2006
(43) Data da Publicação: 13/07/2010
(RPI 2062)



(51) Int.Cl.:
C07C 5/25

(87) Publicação Internacional: WO 2006/113191 de 26/10/2006

(57) **Resumo:** HIDROISOMERIZAÇÃO COM DUPLA LIGAÇÃO DE BUTENOS. Um processo é divulgado para a conversão preferencial de um fluxo de C₄, contendo 1-buteno e 2- buteno, em 2-buteno. O processo envolve a mistura do fluxo de C₄ com um primeiro fluxo de hidrogênio, para formar um fluxo de alimentação, hidroisomerização do fluxo de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno, produzindo assim um efluente de hidroisomerização, separação do efluente de hidroisomerização em uma coluna de fracionamento tendo uma extremidade superior e uma extremidade inferior, para formar uma mistura de 1-buteno na extremidade superior, um fluxo de efluente de topo contendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior contendo 2-buteno, e hidroisomerização da mistura de 1-buteno na extremidade superior da coluna usando um segundo catalisador de hidroisomerização. Um aparelho correspondente também é divulgado.



HIDROISOMERIZAÇÃO COM DUPLA LIGAÇÃO DE BUTENOS

Campo da Invenção

A presente invenção é dirigida à hidroisomerização com dupla ligação de olefinas de C4.

5 Antecedentes da Invenção

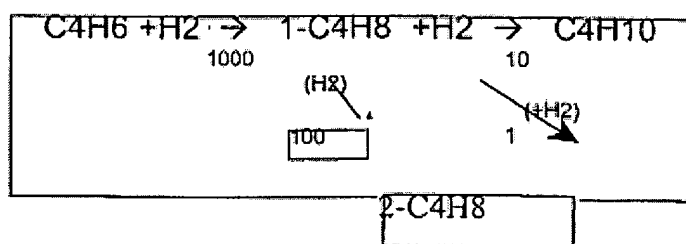
Em muitos processos, é desejável ter isomerização com duplas ligações dentro de uma determinada molécula. Isomerização com dupla ligação é o movimento da posição da dupla ligação dentro de uma molécula sem alterar a
10 estrutura da molécula. Isto é diferente da isomerização esquelética, onde a estrutura se altera (mais tipicamente representando a mudança relacionada entre a forma ISO e a forma normal). Isomerização esquelética é processada por um mecanismo inteiramente distinto da isomerização com dupla
15 ligação. A isomerização esquelética ocorre tipicamente, utilizando-se um catalisador ácido promovido.

Existem dois tipos básicos de isomerização com dupla ligação, a saber, hidroisomerização e não-hidroisomerização. A primeira usa pequenas quantidades de
20 hidrogênio sobre catalisadores de metais nobres, (tais como Pt ou Pd) e ocorre em temperaturas moderadas, enquanto que a última é isenta de hidrogênio e emprega tipicamente catalisadores óxidos de metal básico em maiores temperaturas.

25 Hidroisomerização com dupla ligação em temperaturas moderadas é principalmente usada para maximizar a olefina interna (2-buteno, por exemplo, em oposição a 1-buteno), visto que o equilíbrio termodinâmico favorece a olefina interna em menores temperaturas. Esta
30 tecnologia é usada, quando existe uma reação que favoreça a

olefina interna com relação à alfa olefina. Etilenólise de 2-buteno para preparar propileno é uma reação dessas. A reação de etilenólise (metátese) é 2-buteno + etileno $\rightarrow \rightarrow$ 2 propilenos. Butenos normais mistos (1- e 2-butenos) são reagidos para maximizar os 2 butenos e, assim, maximizar o propileno. Etileno e 1-buteno não reagem. Se em uma mistura de olefinas normais de C4, 2-buteno puder ser maximizado, então a reação ao propileno será maximizada.

É bastante conhecido que reações de hidroisomerização com dupla ligação ocorrem ao mesmo tempo com reações de hidrogenação. Em muitas aplicações comerciais, uma matéria prima com moléculas altamente insaturadas (acetilênicos e/ou dienos) é processada sobre um leito fixo de catalisador de metal nobre sustentado na presença de hidrogênio. Por exemplo, a reação de butadieno sobre catalisadores de metal nobre pode ser sintetizada na seqüência de reação abaixo mostrada:



A reação de hidrogenação primária de butadieno mais hidrogênio forma 1-buteno. Ela se processa rapidamente sobre os catalisadores (taxa relativa equivalente a 1.000). Na presença de hidrogênio, duas reações ocorrem com 1-buteno. Uma delas é a hidroisomerização em 2-buteno (taxa relativa de 100). Essa reação requer a presença de hidrogênio para ocorrer, mas não consome hidrogênio. A outra reação é a hidrogenação em butano normal (taxa

relativa de 10). A reação final é a hidrogenação de 2-buteno diretamente em butano normal. Essa é a reação mais lenta (taxa relativa de 1) e pode ser essencialmente desprezada. Sob condições normais sobre catalisadores de metal nobre, é previsto que a seletividade da conversão de 1-buteno seja de 90% para 2-buteno e de 10% para n-butano. A última representa uma perda de olefinas, sendo indesejável.

Reações de hidroisomerização e hidrogenação são conhecidas, como sendo realizadas em reatores de leito fixo. A Patente U.S. N° 3.531.545 descreve um processo e método para isomerização com dupla ligação, constituído da mistura de um fluxo de hidrocarbonetos contendo um 1-olefinas e pelo menos um composto contendo enxofre com hidrogênio, aquecimento do fluxo de hidrocarbonetos/hidrogênio misto em temperaturas de reação, contato do fluxo com um catalisador de metal nobre e, a seguir, recuperação das 2-olefinas como um produto. O processo descrito nessa patente utiliza enxofre como um aditivo para reduzir a tendência de hidrogenação do catalisador e, assim, aumentar a hidroisomerização. Enxofre é conhecido, como estando presente na alimentação, adicionado à alimentação, ou adicionado ao fluxo de hidrogênio.

É conhecido o emprego de uma torre de fracionamento de hidrocarbonetos em combinação com um reator de hidrogenação de leito fixo. Na Patente U.S. N° 6.072.091, uma coluna de destilação é usada em combinação com pelo menos uma zona de reação da hidrogenação. A zona de reação da hidrogenação é associada à seção de retificação da coluna de destilação. De modo particular,

hidrocarbonetos são removidos da seção de retificação da coluna para hidrogenar pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos acetilênicos e diolefínicos lá contidos. 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 U.S. N° 5.087.780 (Arganbright), é descrito um processo para isomerização de butenos em um fluxo de hidrocarbonetos de C4. Um fluxo contendo 1-buteno, 2-buteno, e pequenas quantidades de butadieno, é alimentado 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 dentre os mais voláteis dos C4s, se desloca para cima, enquanto que o 2-buteno, sendo menos volátil, tende a ir para o fundo da torre. O catalisador está localizado na zona com maiores concentrações de 2-buteno, ocorrendo a hidroisomerização de 2-buteno em 1-buteno. 2-Buteno residual no fundo pode ser reciclado para a torre. Se isobutileno fizer parte da mistura de alimentação, ele também irá para cima com o 1-buteno.

Na Patente U.S. N° 6.242.661, é divulgado um processo para a separação de isobutileno a partir de butenos normais. Esse processo também emprega um processo de destilação catalítica incorporando a reação de hidroisomerização. Uma mistura de butilenos normais e isobutilenos é alimentada a uma torre junto com uma pequena quantidade 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 uma multiplicidade de leitos catalíticos. Quando o fracionamento ocorre, o isobutileno se move para cima. 1-Buteno (também um componente volátil) tende a se mover com o isobutileno. Visto que o sistema não emprega um catalisador de isomerização esquelético, o isobutileno se move sem alterações através da torre. Porém, a hidroisomerização ocorre nas regiões de alto 1-buteno, e o 1-buteno é convertido em 2-buteno. Esse 2-buteno é menos volátil e se move para o fundo da torre. Neste modelo, isobutileno relativamente puro é obtido na parte superior, visto que o 1-buteno é reagido e se move para o fundo como 2-buteno.

Os processos acima produzem, todos eles, um fluxo que é concentrado em 2-buteno. Na reação de etilenólise (metátese) de 2-buteno para formar propileno, é conhecido que isobutileno não é um componente de alimentação desejado. Isobutileno e etileno não irão reagir. Isobutileno e 2-buteno irão reagir para formar propileno e 2-metil-2-buteno. Essa reação possui um efeito negativo sobre a seletividade de propileno da reação de etilenólise, não sendo desejável. Assim, na maioria dos casos é preferível remover isobutileno de um fluxo de 2-buteno antes da reação com etileno.

É conhecido o uso de um desisobutilenizador – destilação catalítica (CD-DelB) para preparar um fluxo de 2-buteno para um reator de metátese (etilenólise). Similarmente à Patente U.S. N° 6.242.661 acima citada, um CD-DelB irá remover isobutileno em suspensão, enquanto que maximizando o fluxo de 2-buteno fora do fundo, quando o 1-

buteno for hidroisomerizado para formar 2-butenos. A torre contém tipicamente estruturas alternadas de catalisador e fracionamento acima do ponto de alimentação, e estruturas de fracionamento abaixo do ponto de alimentação.

5 Normalmente, existem cerca de quatro seções de catalisadores na torre. Hidrogênio é adicionado abaixo do ponto de alimentação, a fim de que ele seja suficientemente disperso, na ocasião em que ele atingir o ponto de alimentação.

10 O CD-DelB neste serviço executa duas funções. Ele hidroisomeriza o 1-butenos em 2-butenos para elevar a recuperação de 2-butenos, e maximiza a produção de propileno, e também hidrogena as pequenas porções restantes de butadieno após a hidrogenação seletiva para reduzir o
15 teor de butadieno, que é um veneno para o catalisador de metátese. Em uma torre de CD-DelB, o isobutano e isobutileno são os componentes mais voláteis, e tendem a ficar suspensos na torre. O 2-butenos e o n-butano são os componentes menos voláteis, e tendem a ir para o fundo. O
20 1-butenos e o butadieno possuem volatilidade intermediária, e irão para cima ou para baixo dependendo da operação da torre. Se a torre for projetada, a fim de que o 1-butenos vá para cima, ele contata uma seção de catalisador e é hidroisomerizado em 2-butenos até o limite do equilíbrio de
25 1-butenos/ 2-butenos na torre. O 2-butenos formado através da hidroisomerização do 1-butenos tende a se mover para baixo, e o 1-butenos restante continua a se mover para cima. As seções de fracionamento da torre separam o 2-butenos do 1-butenos.

30 O butadieno, que penetra no CD-DelB, é

ligeiramente menos volátil do que 1-butenos. Parte do butadieno se move para cima, onde ele é hidrogenado sobre o catalisador. O produto primário da hidrogenação é 1-butenos. Porém, uma parte do butadieno, que se move para cima, é inteiramente hidrogenada em n-butano. Isto constitui uma perda de n-butenos e, assim, uma perda de alimentação para uma unidade de metátese. Parte do butadieno se move para baixo com o produto principalmente de 2-butenos. O butadieno não é reagido, visto que ele não entra em contato com o catalisador. Butadieno pode estar presente em não mais do que níveis muito baixos no fundo, se o 2-butenos tiver que ser alimentado a uma unidade de metátese.

A Patente U.S. N° 6.420.619 é dirigida a um processo, no qual uma unidade de hidrogenação - destilação catalítica no lado posterior e um desisobutilenizador de destilação catalítica são empregados. Este conceito substitui as unidades de hidrogenação seletiva com leito fixo normalmente associadas a sistemas de fracionamento das plantas de etileno. Existem tipicamente unidades de leito fixo separadas para as frações de C3, C4 e C5, a fim de remover os acetilênicos e as diolefinas para baixos níveis antes de posterior processamento. O sistema da Patente U.S. N° 6.420.619 usa uma matéria prima de hidrocarbonetos de C3 a C6 a partir de um craqueador a vapor ou unidade FCC. Na seção CDHydro do lado posterior, torres de destilação catalíticas são usadas para hidrogenar acetilênicos e diolefinas no fluxo, incluindo butadieno, acetileno de metila e propadieno, e produzir um fluxo de produto de propileno. O fundo da torre produz um fluxo de C₄+, que é então enviado a um sistema de fracionamento, que inclui um

desbutanizador. O fluxo suspenso de C_4 a partir do desbutanizador é conduzido a um CD-DelB, onde ocorre a hidroisomerização. Em aditamento à alimentação de C_4 ao desbutanizador, existe uma reciclagem de C_5+ a partir do sistema de fracionamento a jusante após a unidade de metátese.

As três vantagens do sistema divulgado da Patente U.S. N° 6.420.619 são:

1. a reciclagem do fluxo de C_5+ a partir da unidade de metátese permite uma maior conversão de reciclagem dos butenos, visto que o sistema convencional usa um arrasto no lado do C_4 a partir do despropilenizador, que é destinado a reciclar 2-buteno não-convertido de volta ao reator de metátese,

2. a remoção dos componentes pesados impede o acúmulo no fluxo de reciclagem, e

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

Uma desvantagem de um sistema de CD-DelB convencional é que grandes quantidades de catalisador precisam ser usadas. Outra desvantagem, conforme acima indicado, é que a fim de saturar o butadieno, a torre de fracionamento precisa ser projetada para impelir o butadieno para cima sobre o catalisador. Isto resulta numa torre grande e dispendiosa com refluxo muito alto. Uma terceira desvantagem é que, quando o fundo da torre tiver que ser usado como um fluxo de alimentação para uma unidade de metátese, a quantidade de isobutileno no fundo é demandada ser baixa, resultando assim em custos muito altos

de utilitário para reaquecimento e condensação.

Uma alternativa para um CD-DelB obter um fluxo de alimentação de 2-butenos é um sistema que emprega uma unidade de hidroisomerização de leito fixo a jusante de uma unidade de hidrogenação seletiva. A unidade de hidrogenação seletiva primeiro remove butadieno a baixos níveis. A seguir, o fluxo de alimentação de C4 do efluente é alimentado a um segundo reator de leito fixo, e hidrogênio é introduzido. Na unidade de leito fixo, o 1-buteno no fluxo se hidroisomeriza em 2-butenos e a pequena quantidade de butadieno restante é reagida. O efluente então vai para uma torre de fracionamento convencional, onde o isobutileno e isobutano são separados em suspensão e o 2-butenos se separa do fundo, onde ele penetra em um tambor de desengate, no qual qualquer hidrogênio em excesso é sangrado. O restante do fundo é usado como alimentação para a unidade de metátese. Este processo requer menos catalisador do que a unidade de CD-DelB, por causa das maiores forças ativadoras para o leito fixo. A torre de fracionamento pode ser projetada para permitir a passagem de mais isobutileno para dentro do efluente no fundo, economizando, assim, utilitários e capital, visto que uma torre menor pode ser usada. A desvantagem do sistema de leito fixo é que a quantidade de n-butenos recuperada é ligeiramente inferior, a quando um CD-DelB é usado.

A Patente U.S. N° 6.686.510 é dirigida à produção de isobutileno e propileno de alta pureza, a partir das frações de hidrocarboneto tendo quatro átomos de carbono. O processo divulgado neste documento compreende três estágios sucessivos, a saber, 1) a hidrogenação seletiva de

butadieno com isomerização de 1-buteno em 2-buteno até o equilíbrio termodinâmico; 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
5 fração de 2-buteno com etileno para produzir propileno.

Assim, vários sistemas são conhecidos para preparar fluxos de 2-buteno para uso como fluxos de alimentação para uma unidade de metátese. Será útil desenvolver um método e aparelho para a hidroisomerização
10 seletiva de 1-buteno em 2-buteno, que possua elevada eficiência com relação aos sistemas conhecidos anteriores.

Sumário da Invenção

De acordo com a invenção, é apresentado um processo de hidroisomerização com dupla ligação para elevar
15 a seletividade de 2-buteno sobre 1-buteno. A invenção eleva a produção de 2-butenos a partir de um determinado fluxo de alimentação de C4 e produz um fluxo de 2-buteno contendo uma menor concentração de butadieno, resultando assim em menor contaminação do catalisador durante um processo
20 subsequente, tal como metátese.

A invenção, em uma forma preferida, é um processo para a conversão preferencial de um fluxo de C4, contendo 1-buteno e 2-buteno, em 2-buteno, compreendendo a mistura do fluxo de C4 com um primeiro fluxo de hidrogênio para
25 formar um fluxo de alimentação, hidroisomerização do fluxo de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno, produzindo assim um efluente de hidroisomerização, separação do efluente de
30 hidroisomerização em uma coluna de fracionamento, para

formar uma mistura de 1-buteno na extremidade superior, um fluxo de efluente superior compreendendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior compreendendo 2-buteno, e hidroisomerização da dita mistura de 1-buteno na
5 extremidade superior da coluna usando um segundo catalisador de hidroisomerização, para obter 2-buteno adicional no fluxo inferior. A hidroisomerização ocorre em uma elevação na coluna, na qual a concentração de 1-buteno seria máxima, se essa etapa de hidroisomerização adicional
10 usando o segundo catalisador de hidroisomerização fosse eliminada.

Em uma modalidade preferida, o fluxo de alimentação compreende butadieno, e o método ainda compreende a etapa de hidrogenar o fluxo de alimentação
15 antes da hidroisomerização, para reduzir o teor de butadieno do fluxo de C4 para não mais do que 1% em peso. O segundo catalisador de hidroisomerização está normalmente localizado dentro da torre de fracionamento, e muitas vezes se acha posicionado dentro das estruturas de destilação.

20 Em outro formato, o método ainda compreende a mistura do fluxo de fundo com um reagente de metátese apropriado para formar um fluxo de alimentação de metátese, e alimentação do fluxo de alimentação de metátese a um reator de metátese, e reação do 2-buteno com o reagente de
25 metátese para formar um produto de metátese. Normalmente, o reagente de metátese compreende etileno e o produto de metátese compreende propileno.

Algumas vezes, o fluxo de alimentação inclui C5 e componentes mais pesados, e o processo ainda compreende a
30 remoção do C5 e dos componentes mais pesados do efluente de

hidroisomerização, antes do fracionamento. Em alguns casos, o fluxo inferior do fluxo de alimentação de metátese é purificado, antes do fluxo de alimentação de metátese ser enviado ao reator de metátese.

5 Em outra modalidade ainda, um segundo fluxo de hidrogênio é alimentado ao reator de hidroisomerização, em um local a jusante do ponto de alimentação do primeiro fluxo de hidrogênio. Em alguns casos, um terceiro fluxo de hidrogênio é alimentado à coluna de fracionamento em um
10 local a jusante do ponto de alimentação do segundo fluxo de hidrogênio. Um dois ou todos os três fluxos de hidrogênio podem ainda compreender monóxido de carbono.

 Em outra forma, o processo ainda compreende a etapa de separar o produto de metátese dos componentes mais
15 pesados, para formar um fluxo de componente pesado, e combinar o fluxo de componente pesado com o efluente de hidroisomerização.

 Normalmente, o fluxo superior e o fluxo inferior, cada qual, contém pequenas quantidades de 1-buteno. Em
20 alguns casos, a vazão de 1-buteno no fluxo superior é maior do que a vazão de 1-buteno no fluxo inferior. Em alguns casos, a vazão de 1-buteno no fluxo inferior é maior do que a vazão do 1-buteno no fluxo superior.

 De modo característico, o primeiro e/ou segundo
25 catalisador de hidroisomerização compreende um metal do grupo VIIIA sobre um suporte. Em alguns casos, um aditivo selecionado dentre o grupo constituído de ouro, prata e metais alcalinos é também incluído. Os primeiro e segundo catalisadores podem conter metais iguais ou distintos com
30 carregamento iguais ou distintos.

Outra modalidade é um aparelho para a conversão preferencial em 2-butenos de um fluxo de alimentação contendo 1-butenos e 2-butenos. O aparelho compreende um reator de hidroisomerização configurado para conter um primeiro catalisador de hidroisomerização, para converter pelo menos uma porção do 1-butenos no fluxo de alimentação em 2-butenos, e para formar um efluente de hidroisomerização, e uma coluna de fracionamento tendo uma extremidade superior e uma extremidade inferior. A coluna de fracionamento é configurada para separar o efluente de hidroisomerização, para formar uma mistura de 1-butenos na extremidade superior, um fluxo de efluente de topo compreendendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior compreendendo 2-butenos. Uma plataforma do catalisador de hidroisomerização é disposta na extremidade superior da coluna de fracionamento para hidroisomerizar a mistura de 1-butenos, para formar 2-butenos.

Por conseguinte, a invenção compreende as diversas etapas e a relação de uma ou mais dessas etapas com respeito a cada uma das outras e o artigo possuindo as características, propriedades e relação de elementos exemplificados na divulgação detalhada a seguir.

Breve Descrição do Desenho

A fig. 1 é um desenho esquemático de uma primeira modalidade, na qual um fluxo de 2-butenos é produzido.

A fig. 2 é um desenho esquemático de uma segunda modalidade, na qual um fluxo de 2-butenos é produzido, com compostos de C₅+ sendo removidos antes do fracionamento dos compostos de C₄.

A fig. 3 é um desenho esquemático de uma

modalidade, na qual um fluxo de 2-butenos é produzido e usado como fluxo de alimentação em uma reação de metátese.

A fig. 4 é um desenho esquemático de outra modalidade, na qual um fluxo de 2-butenos é produzido e
5 usado como fluxo de alimentação em uma reação de metátese.

A fig. 5 é um gráfico mostrando os perfis de conversão e seletividade para a hidroisomerização de 1-butenos em 2-butenos.

A fig. 6 é um gráfico mostrando a relação entre
10 1-butenos e 2-butenos em um desisobutilenizador, que está a jusante de um reator de leito fixo.

A fig. 7 é um gráfico mostrando a força ativadora em vários estágios em um desisobutilenizador, que não possui um estágio de destilação catalítica na coluna de
15 fracionamento.

Descrição Detalhada da Invenção

A invenção apresenta um aparelho e método para obter elevados rendimentos de 2-butenos a partir de um fluxo de C₄, em comparação com as técnicas anteriormente
20 conhecidas. Um reator de hidroisomerização com leito fixo é usado a montante de um desisobutilenizador, que possui um estágio catalítico no ponto, no qual a força ativadora para a reação de hidroisomerização é alta. Essas modalidades serão abaixo descritas em mais detalhes.

25 Com referência aos desenhos e inicialmente à fig. 1, um aparelho e processo são mostrados para produzir um fluxo de 2-butenos a partir de um fluxo de alimentação de C₄. O processo global é chamado de 10. Um fluxo de alimentação de C₄, que é chamado de 12, é alimentado a um
30 reator de hidroisomerização com leito fixo 22. Um fluxo de

alimentação típico de C4 para o reator de hidroisomerização 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 0,1-1 partes em peso de butadieno, o total das partes em peso sendo igual a 100. Em muitos casos, butadieno não é superior a 1500 ppmw. O hidrogênio no fluxo 16 é alimentado diretamente ao reator de hidroisomerização 22, ou é combinado com o fluxo 12 para formar o fluxo 20.

10 No reator de hidroisomerização 22, 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno, usando qualquer catalisador de hidroisomerização adequado. Exemplos desses catalisadores são metais nobres (Pd) sustentados sobre alumina. Aditivos para os metais, incluindo Ag, Au etc.,

15 podem ser usados para modificar as características da reação. As pressões típicas do reator são de 0,2-3,0 MPag e normalmente de 0,5-1,8 MPag. As temperaturas típicas de entrada no reator são de 26,7-121,1 °C e normalmente de 48,9-82,2 °C. O efluente do reator, no fluxo 26, é

20 alimentado a uma torre de desisobutilenizador 36. As temperaturas típicas na torre são de 26,7-104,4 °C e normalmente de 37,8-71,1 °C. As pressões típicas do reator são de 0,2-1,2 MPag e normalmente de 0,3-0,8 MPag. O efluente do reator 26 pode ser opcionalmente ventilado para

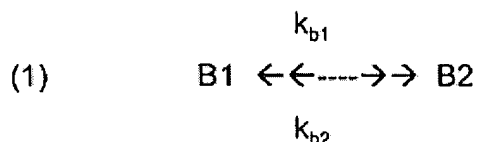
25 remover o excesso de hidrogênio do fluxo, antes de ser alimentado à torre de desisobutilenizador 36. O fluxo de topo 38 da torre de desisobutilenizador 36 contém isobutileno e isobutano, e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. O fluxo inferior 40 contém a maior parte do 2-

30 buteno.

Para hidroisomerizar, a seguir, o 1-buteno restante em 2-buteno na torre de desisobutilenizador 36, uma seção de catalisador 41, que de preferência é um único estágio de catalisador, é incluída na extremidade superior 5 37 da torre de desisobutilenizador 36. É importante que o estágio único de catalisador esteja localizado dentro da seção de alta força ativadora para a reação de hidroisomerização. Dependendo da operação da torre, essa é tipicamente a extremidade superior 37 da torre de 10 desisobutilenizador 36. Um único estágio de catalisador é aquela quantidade de catalisador necessária para reagir o 1-buteno restante naquele local de alta força ativadora dentro da torre para uma mistura de equilíbrio de 1-buteno e 2-buteno. O tipo de catalisador usado pode ser o mesmo ou 15 diferente do catalisador usado no reator de hidroisomerização 22, e pode ser instalado em um ou mais leitos. O 2-buteno formado nessa reação de hidroisomerização se move para baixo através da torre de desisobutilenizador 36 e para fora no fluxo inferior 40. A 20 modalidade da fig. 1 converte mais do 1-buteno originado no fluxo de alimentação de C4 12 em 2-buteno, do que um sistema convencional, no qual nenhuma seção de catalisador 41 é incluída na torre de desisobutilenizador 36.

A seção de catalisador 41 é de preferência 25 posicionada na elevação na torre de desisobutilenizador 36, na qual a concentração de 1-buteno seria máxima, se nenhuma seção de catalisador 41 fosse incluída. De modo característico, essa é próxima ao topo da coluna. Para determinar a elevação apropriada para a seção de 30 catalisador 41 em um sistema particular, o ponto de força

ativadora máxima para a reação de hidroisomerização é determinado nas condições, através de quais o fracionador é regulado 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 taxa de reação é a reação k vezes a concentração do reagente. A relação entre os k 's da reação, o coeficiente de equilíbrio K_{eq} , é igual à relação entre k_{b1} e k_{b2} . A taxa do desaparecimento de B1 através da hidroisomerização de B1 em B2 é:

$$\text{Taxa} = -k_{b1}[\text{B1}] + k_{b2}[\text{B2}],$$

onde [B1] e [B2] são, respectivamente, as porcentagens molares de 1-buteno e 2-buteno. A força ativadora para a conversão de B1 em B2 pode ser definida pela divisão de ambos os lados por $-k_{b1}$, resultando no seguinte:

$$\text{Força ativadora} = [\text{B1}] - [\text{B2}] / K_{eq}.$$

Este fator da força ativadora pode ser plotado em função da posição na torre para um sistema particular, e é a técnica preferida para localizar o ponto ideal para o local de extração lateral.

Com referência agora à fig. 2, outra modalidade é mostrada para produzir um fluxo de 2-buteno a partir de um fluxo de alimentação de C4, no qual uma seção de catalisador é incluída em um desisobutilenizador. Nessa modalidade, compostos de C5+ são removidos a montante da torre de desisobutilenizador. Além disso, a produção de

butanos durante a reação de hidroisomerização é minimizada pelo uso de fluxos múltiplos alimentadores de hidrogênio e/ou a inclusão de pequenas quantidades de monóxido de carbono em um ou mais dos fluxos de hidrogênio. Os inventores verificaram com surpresa que CO atua como um inibidor para as reações de hidrogenação de butenos em butanos, enquanto que permitindo o prosseguimento das reações de hidroisomerização com dupla ligação. Através da alimentação do hidrogênio ou da mistura de hidrogênio/ CO em locais múltiplos ao longo da extensão de um reator de leito fixo, butadieno na alimentação é hidrogenado em butenos, enquanto que, ao mesmo tempo, a hidrogenação de butenos em butanos é minimizada. Observa-se que o uso de um ou mais fluxos contendo H₂ e CO pode ser também usados na modalidade mostrada nas figs. 1, 3 e 4.

O sistema mostrado na fig. 2 é chamado de 110. Um fluxo de alimentação de C₄, que é chamado de 112, é alimentado a um reator de hidroisomerização com leito fixo 122. Um fluxo 116 contendo apenas hidrogênio, ou uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, é alimentado diretamente ao reator de hidroisomerização 122, ou é combinado com o fluxo 112 para formar o fluxo 120. Hidrogênio e/ou monóxido de carbono podem ser também opcionalmente injetados no reator 122 em um segundo local aproximadamente a meio caminho ao longo da extensão do reator 122 no fluxo 121. No reator de hidroisomerização 122, 1-buteno é hidroisomerizado em 2-buteno, formando o fluxo de efluente do reator 124. O fluxo 124 é alimentado a uma primeira torre de fracionamento 130. O fluxo de efluente 124 pode ser opcionalmente ventilado para remover

o excesso de hidrogênio, antes de ser alimentado na primeira torre de fracionamento 130. Na primeira torre de fracionamento 130, compostos de C4 são removidos do topo no fluxo 132, e compostos de C5+ são removidos como porções inferiores no fluxo 134. Um leito catalítico de hidrogenação 131, também chamado de um "leito de proteção", hidrogena os butadienos restantes para formar butenos. O hidrogênio para essa reação é, de preferência, o hidrogênio residual da hidroisomerização no reator 122.

10 O fluxo 132 é, a seguir, alimentado a uma torre de desisobutilenizador 136. O fluxo superior 138 da torre de desisobutilenizador 136 contém isobutileno e isobutano, e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. O fluxo inferior 140 contém o 2-buteno. Acima do ponto de
15 alimentação na torre de desisobutilenizador 136 existe uma elevação na extremidade superior 137 da torre de desisobutilenizador 136, na qual a concentração de 1-buteno é máxima, se nenhuma seção de catalisador for incluída na torre de desisobutilenizador 136. Uma seção de catalisador
20 141 é posicionada neste local para hidroisomerizar o 1-buteno adicional, para formar 2-buteno. A localização da seção de catalisador 141 é, de preferência, selecionada da mesma maneira que na modalidade da fig. 1, isto é, a elevação, na qual a força ativadora para a reação de
25 hidroisomerização é máxima, se nenhuma hidroisomerização tiver ocorrido. Essa é a elevação, na qual $B1 - (B2/K_{eq})$ é maximizada.

Com referencia agora à fig. 3, um processo para produzir propileno é mostrado, no qual um reator de
30 hidroisomerização com leito fixo é usado a montante de um

DelB tendo um único estágio catalítico próximo ao topo da torre. O sistema mostrado na fig. 3 é chamado de 210. Um fluxo de alimentação de C4, que é chamado de 212, é passado através de uma unidade de hidrogenação seletiva 213, que
5 hidrogena butadieno na presença de um catalisador de hidrogenação, produzindo um fluxo de alimentação de C4 com baixo butadieno 214. O fluxo 214 é alimentado a um reator de hidroisomerização com leito fixo 222. Hidrogênio no fluxo 216 é alimentado diretamente ao reator de
10 hidroisomerização 222, ou é combinado com o fluxo 214 para formar o fluxo 220. Monóxido de carbono é opcionalmente incluído no fluxo de hidrogênio 216. Hidrogênio e opcionalmente também monóxido de carbono podem ser injetados no reator 222 em um segundo local aproximadamente
15 a um terço do caminho ao longo da extensão do reator 222 no fluxo 221, e em um terceiro local a cerca de dois terços do caminho ao longo da extensão do reator 222 no fluxo 223. Se pontos múltiplos de injeção forem usados, o volume do hidrogênio e do monóxido de carbono opcional introduzido no
20 fluxo 216 é reduzido, a fim de que o volume global de hidrogênio e CO não seja superior ao necessário para alcançar o resultado desejado. A vantagem de separar o hidrogênio em dois pontos de alimentação distintos é para reduzir a produção de butanos do reator 222. A vantagem de
25 incluir monóxido de carbono nos fluxos 216 e/ou 223 é para inibir as reações de hidrogenação, enquanto que permitindo que reações de hidroisomerização sejam processadas.

Quando uma única injeção de um fluxo misto de H₂/CO for usada, o CO e H₂ são de preferência injetados em
30 um único ponto a montante do reator de hidroisomerização.

Neste caso, a relação entre CO e H₂ se situa entre 0,1% e 3% em bases molares, mais preferivelmente entre 0,1 e 0,5%, sendo tipicamente de 0,2 a 0,4% em bases molares. Quando injeções múltiplas forem usadas, conforme ilustrado nas
5 figs. 2 e 3, hidrogênio é de preferência distribuído em cada ponto de alimentação, de modo que o volume total do catalisador no reator de hidroisomerização se encontre em um estado ativo. A relação entre CO e H₂ em cada ponto de injeção, de preferência, mas não necessariamente, é a mesma
10 que nos outros pontos de injeção. É também viável fazer com que um dos fluxos contenha somente hidrogênio. A alimentação separada de hidrogênio e a inclusão de monóxido de carbono podem ser usadas em qualquer um das modalidades das figs. 1 a 4.

15 No reator de hidroisomerização 222, 1-butenos é hidroisomerizado em 2-butenos. O fluxo de efluente do reator 224 é combinado com um fluxo de reciclagem de metátese 227 para formar o fluxo 226. O fluxo de efluente 224 pode ser opcionalmente ventilado, para remover o excesso de
20 hidrogênio do fluxo, antes de ser combinado com o fluxo de reciclagem da metátese 227. O fluxo 226 é alimentado a uma torre de desisobutilenizador 236. Acima do ponto de alimentação na torre de desisobutilenizador 236 existe uma elevação na extremidade superior 237 da torre de
25 desisobutilenizador 236, na qual as concentrações de 1-butenos são máximas, se nenhuma seção de catalisador for incluída. Uma seção de catalisador 241, que é de preferência um único estágio catalítico, é posicionada neste local, a fim de hidroisomerizar o 1-butenos restante
30 em 2-butenos. O fluxo superior 238 da torre de

desisobutilenizador 236 contém isobutileno e isobutano, e pequenas quantidades de 1-buteno e 2-buteno. O fluxo inferior 240 contém a maior parte do 2-buteno. De preferência, o teor de butadieno do fluxo 240 é inferior a 50 partes por milhão baseado em peso, e mais preferivelmente inferior a 10 partes por milhão baseado em peso, visto que butadieno é um veneno para catalisadores de metátese. O fluxo 240 é opcionalmente purificado em um ou mais leitos de proteção 243. Um fluxo de alimentação de etileno 242 é combinado com o fluxo inferior 240 para formar um fluxo de alimentação do reator de metátese 244. Esse fluxo entra no reator de metátese 246, no qual o 2-buteno e o etileno reagem para formar um fluxo do produto de metátese 248.

O fluxo do produto de metátese 248 contém propileno, butenos e hidrocarbonetos de C5+. O propileno é separado dos hidrocarbonetos mais pesados no separador 250, e é removido como produto no fluxo 252. Os hidrocarbonetos de C4, C5 e mais pesados são reciclados no fluxo de reciclagem de metátese 227 e são combinados com o fluxo 224 no fluxo 226.

A fig. 4 ilustra um sistema 310 para produzir propileno a partir de um fluxo de C4. Um fluxo de alimentação de C4 312 é passado através de uma unidade de hidrogenação seletiva 313, que hidrogena butadieno na presença de um catalisador de hidrogenação, produzindo um fluxo de alimentação de C4 com baixo butadieno 314. Um fluxo de hidrogênio 316 é combinado com um fluxo 314 para formar o fluxo 320. O fluxo 320 é alimentado a um reator de hidroisomerização com leito fixo 322, no qual 1-buteno é

hidroisomerizado em 2-butenos. De modo alternativo, os fluxos 314 e 316 podem ser separadamente alimentados ao reator de hidroisomerização 322. O fluxo de efluente 324 é combinado com um fluxo de reciclagem da metátese 327 para
5 formar o fluxo 326, que é alimentado a uma torre de fracionamento 330. O fluxo de efluente 324 pode ser opcionalmente ventilado, para remover o excesso de hidrogênio do fluxo, antes de ser combinado com o fluxo de reciclagem 327. Na torre de fracionamento 330, compostos de
10 C4 são removidos do topo no fluxo 332, e compostos de C5+ são removidos como porção inferior no fluxo 334. Um leito catalítico de hidrogenação 331, também conhecido como "leito de proteção", hidrogena os butadienos restantes para formar butenos.

15 O fluxo 332 é, a seguir, alimentado a uma torre de desisobutilenizador 336. Acima do ponto de alimentação na torre de desisobutilenizador 336 existe uma elevação na extremidade superior 337 da torre de desisobutilenizador 336, na qual as concentrações de 1-butenos são máximas, se
20 nenhuma seção de catalisador for incluída. Uma seção de catalisador 341, que é de preferência um único leito de catalisador, é posicionada neste local, a fim de hidroisomerizar 1-butenos em 2-butenos. O fluxo de topo 338 da torre de desisobutilenizador 336 contém isobutileno e
25 isobutano, e pequenas quantidades de 1-butenos e 2-butenos. O fluxo inferior 340 contém o 2-butenos. O fluxo 340 é opcionalmente purificado em um ou mais leitos de proteção 343. Um fluxo de alimentação de etileno 342 é combinado com o fluxo inferior 340 para formar um fluxo de alimentação do
30 reator de metátese 344. Esse fluxo entra no reator de

metátese 346, no qual o 2-buteno e o etileno regem para formar um fluxo do produto de metátese 348.

O fluxo do produto de metátese 348 contém propileno, butenos e hidrocarbonetos de C5+. O propileno é separado dos hidrocarbonetos mais pesados no separador 350, e é removido com o produto do fluxo 352. Os hidrocarbonetos de C4, C5 e mais pesados são reciclados no fluxo de reciclagem da metátese 327 e são combinados com a alimentação de desbutanizador do fluxo 324 no fluxo 326.

A inclusão de um único estágio de catalisador no desisobutilenizador nas modalidades das figs. 1 a 4 permite que uma conversão ligeiramente menor do 1-buteno de alimentação em 2-buteno seja usada no reator de hidroisomerização, resultando assim em uma menor taxa de conversão de butenos em butanos. Em decorrência disso, mais buteno sai do desisobutilenizador, resultando em uma maior taxa de produção de propileno para uma determinada quantidade de alimentação de C4. A maior parte do 1-buteno é ainda convertida no reator de hidroisomerização com leito fixo por motivos que serão ilustrados no exemplo.

A invenção é particularmente útil para processar fluxos de C4 do craqueador a vapor e fluxos de C4 da refinaria. De modo característico, os fluxos de C4 do craqueador a vapor contêm quantidades apreciáveis de butadieno e, assim, requerem a inclusão de uma unidade de hidrogenação seletiva, para converter a maior parte do butadieno em butenos a montante do reator de hidroisomerização. Fluxos de C4 da refinaria possuem um menor teor de butadieno, 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 do desisobutilenizador propicia a remoção de materiais pesados, que entram no sistema junto com os C4s. Fluxos de C4 da refinaria muitas vezes 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 mostrado nas figs. 2 e 4.

10 EXEMPLOS

Os exemplos mostram várias opções de processamento para um fluxo único de alimentação de C4 tendo a composição abaixo mostrada na Tabela 1. Esse fluxo é tipicamente gerado a partir de um fluxo de C4 do craqueador a vapor. De modo alternativo, o fluxo de C4 pode ser de uma unidade FCC, ou pode ser uma mistura de ambos.

Tabela 1

Alimentação Líquida de C4		
Taxa de Alimentação	kg/h	39317
Peso Molecular		56,71
	% em peso	
Hidrogênio		0,00
Metano		0,03
Propileno		0,33
Propano		0,85
1,3 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 a partir de uma unidade de hidrogenação seletiva a montante, onde o butadieno foi reduzido a partir de aproximadamente 45.000 ppmw (partes por milhão baseado em peso) na alimentação para 1.300 ppmw no efluente usando um fluxo de H_2 que contém certa quantidade de metano. Como resultado da etapa de hidrogenação seletiva, o total de 2-butenos é de 26,63% em peso e o de 1-buteno é de 11,63% em peso. Isto resulta em uma relação entre 2-buteno e 1-buteno de 2,29. Este valor encontra-se muito distante da relação do equilíbrio de hidroisomerização na temperatura nominal do reator de hidroisomerização de 60 °C. A 60 °C, a relação de equilíbrio entre 2-buteno e 1-buteno é de 21,6.

O hidrogênio usado nos exemplos consiste de 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 com leito fixo, o 1-buteno é reagido para formar 2-buteno, e o butadieno restante é hidrogenado em 1-buteno. Existe ainda a reação do 1-buteno na alimentação (e/ou 1-buteno formado a partir de butadieno) em n-butano. A seletividade é definida como aquela porção do 1-buteno convertida, que é convertida em n-butano. Nesse exemplo particular, a mistura de equilíbrio de 1-buteno e 2-buteno irá resultar na conversão de 84,9% do 1-buteno. Observe que a conversão completa não pode ser obtida em uma única etapa, devido à limitação de

equilíbrio.

A fig. 5 mostra a conversão/ seletividade para reação de um fluxo de C4 sobre um reator de hidroisomerização contendo um catalisador de Pd sustentado.

5 A fig. 5 mostra o desempenho, ao usar uma única alimentação de hidrogênio puro e a melhoria que pode resultar do uso de pequenas quantidades de CO com hidrogênio injetado em múltiplos pontos de alimentação no reator de hidroisomerização. Quando um único ponto de injeção de
10 hidrogênio é usado em um reator de hidroisomerização com 304,8 cm de L x 137,16 cm de DI, a conversão em 1-butenos é de 65% com uma seletividade a n-butenos de 6,7%. A seletividade para butenos é definida como o butano total produzido, dividido pelo 1-butenos convertido. Conforme
15 acima descrito, sob condições normais, butano é formado ao mesmo tempo, em que o 1-butenos é hidroisomerizado em 2-butenos. Quando duas alimentações de hidrogênio/CO são usadas, a taxa de reação é ligeiramente suprimida, e a seletividade a butano é reduzida. Um reator de
20 hidroisomerização com 457,2 cm de L x 137,16 cm de DI contendo mais catalisador é usado, e a conversão é melhorada para 79% com 5,4% de seletividade a n-butano. Para a matéria prima mostrada e para a temperatura do reator, a conversão de equilíbrio (100 h em butano) é de
25 84,9%.

É importante definir o local correto para o estágio de catalisador no desisobutilizador. O local de preferência é o ponto da força ativadora máxima para a reação de hidroisomerização. Esse local é definido, levando
30 em conta os perfis da composição da torre usando somente um

leito fixo (sem estágio de catalisador no DelB). O perfil da composição sobre o DelB para o Exemplo Comparativo 1 é mostrado na fig. 6. Conforme pode ser visto, para a maior parte da torre, a relação se encontra abaixo do equilíbrio, indicando um potencial de reação favorável de 1-buteno em 2-buteno. Este é o resultado do 2-buteno ser fracionado para longe e se mover para a porção inferior da torre.

A fig. 7 mostra a "força ativadora", conforme definida. Como pode ser visto, os locais em potencial para o estágio de catalisador se situam entre os estágios 9 e 29, com o local ideal sendo o estágio 18. Esse local irá variar em função das características da matéria prima e das condições operacionais de fracionamento. Porém, é desejado que o local se situe no, ou próximo ao, ponto da força ativadora ideal, com locais preferidos tendo forças ativadoras de pelo menos 85% da máxima e, mais preferivelmente, de 90% da máxima, conforme definido pelo perfil da composição sem um estágio de catalisador no DelB. De modo característico, pelo menos 50% da conversão de 1-buteno ocorre no reator de leito fixo, e a conversão restante ocorre sobre o segundo catalisador de hidroisomerização.

Exemplo 1 (Comparativo) – Torre Convencional de CD-DelB

Uma simulação sofisticada por computador foi realizada, na qual os fluxos de alimentação tendo a composição acima mostrada, foram enviados a três torres CD-DelB convencionais distintas. Um total de 4585,4 kg/h de 1-buteno se encontram na alimentação. Além disso, existem 10085,6 kg/h de 2-buteno e 52,6 kg/h de butadieno. A

primeira torre, Torre 1A, foi constituída de 94 estágios de equilíbrio e uma relação de refluxo de 4,5 (refluxo à alimentação). Essa torre continha 10696,2 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas de destilação catalítica. Isto representa aproximadamente uma velocidade espacial e 2,3 catalisadores em peso por peso de 1-butenos alimentado à torre. O balanço da torre foi preenchido com material 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 a hidroisomerização de 1-butenos. A segunda torre, Torre 1B, foi constituída de 129 estágios de equilíbrio e tinha uma relação de refluxo de 4,5 (refluxo à alimentação). Os 35 estágios adicionais ajudaram a alcançar uma melhor separação. Essa torre também continha 10696,2 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas. O balanço da torre foi preenchido com material de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e a hidroisomerização de 1-butenos. A terceira torre, chamada de Torre 1C, foi constituída de 94 estágios de equilíbrio e operada a uma relação de refluxo de 6,20 (refluxo à alimentação). O refluxo superior melhorou o fracionamento, mas demandou de mais utilitários (atividades de reaquecimento e compensação). Essa torre também continha 10696,2 kg de catalisador em 57,82 m³ de estruturas. O balanço da torre foi preenchido com material de fracionamento de alta eficiência. Hidrogênio foi adicionado para fornecer a hidrogenação necessária de butadieno e a hidroisomerização de 1-butenos.

Em uma torre CD-DelB da técnica anterior, o fracionamento e a hidroisomerização ocorrem em paralelo. Sobre uma pluralidade de estágios, o 1-buteno reage para formar 2-buteno, enquanto que o 2-buteno se move ao mesmo tempo para baixo por fracionamento, e o 1-buteno se move para cima por fracionamento. Assim, conforme a mistura se move para cima através da torre, a mistura de reação é movida continuamente para longe do equilíbrio por fracionamento e na direção do equilíbrio através da reação.

10 A fim de alcançar uma alta conversão, uma pluralidade de estágios de reação é necessária para corresponder à pluralidade dos estágios de fracionamento. Isto resulta em uma grande quantidade de catalisador. Esta seqüência ocorre em todas as três torres.

15 Em todas as três torres, a matéria prima é conforme mostrada na Tabela 1. Existe uma quantidade considerável de 1-buteno e butadieno na alimentação. O objetivo do projeto é produzir um fluxo inferior contendo uma alta fração de 2-buteno e uma quantidade mínima de butadieno. Conforme acima discutido, o 1-buteno tende a subir na torre e o butadieno tende a se mover para baixo. Isto prejudica o desempenho da torre, em que as condições de fracionamento precisam ser variadas para alcançar uma mistura com baixo butadieno.

25 Conforme mostrado na Tabela 2, na Torre 1A houve um fracionamento insuficiente para alcançar uma alta recuperação de n-butenos na porção inferior, conforme desejado para um processo de metátese. Visto que a alimentação para a torre não é reagida, a taxa de produto
30 suspensão teve que ser aumentada para mover o butadieno para

cima da torre e, assim, sobre o catalisador de hidrogenação/ hidroisomerização. Isto foi necessário para reduzir o butadieno no efluente a 10 ppm. Com o maior fluxo de produto suspenso, uma quantidade significativa de 2-buteno foi perdida em suspensão. A recuperação foi de 76,1% da alimentação como n-butenos no fundo ao atingir um baixo nível de butadieno no produto do fundo. Uma quantidade significativa de 2-buteno foi perdida em suspensão. Também é importante observar que, quando o butadieno precisa ser colocado em suspensão, uma maior quantidade de hidrogenação ocorre, resultando em uma maior seletividade a butano. Isto é indesejável.

Na Torre 1B, um número elevado de estágios de fracionamento (129 versus 94) foi usado para aumentar a recuperação. A recuperação foi aumentada para 91%. Esta opção demandou mais custos de capital na torre de fracionamento.

A Torre 1C usou refluxo para melhorar o desempenho do fracionamento. Neste caso, uma maior relação de refluxo (6,2 versus 4,5) foi usada. Isto melhorou a recuperação para 93,8%. Porém, esta opção demandou custos de capital, devido ao maior tráfego na torre necessitar de uma torre com maior diâmetro. Além disso, a demanda de energia foi maior, devido ao aumento das atividades no reaquecedor e condensador.

Tabela 2

Número do Exemplo		Comp. 1A	Comp. 1B	Comp. 1C
Número de Estágios		94	129	94
Taxa de Refluxo	0,4536kg/h	400000	400000	550000

Taxa de Alimentação Total	0,4536kg/h	88689	88689	88689
% de nButenos de Alimentação no Fundo	% em peso	76,10	91,25	93,80
i-Butileno no Fundo	% em peso	0,06	0,02	0,05
1,3 BD no Fundo	ppmw	10	10	10
1-Buteno no Destilado	0,4536kg/h	1535	1135	984
2-Butenos no Destilado	0,4536kg/h	5104	1588	899
1-Buteno no Fundo	0,4536kg/h	24	15	23
2-Butenos no Fundo	0,4536kg/h	24596	29498	30318
Seletividade ao N butano (Saturação)	%	13,5	2,4	2,5
Conversões e Seletividade				
Entrada de 1-Buteno	0,4536kg/h	10109	10109	10109
Saída de 1-Buteno	0,4536kg/h	1586	1154	1011
Conversão de 1-Buteno	% em peso	84	89	90
Entrada de n-Butano	0,4536kg/h	12174	12174	12174
Saída de n-Butano	0,4536kg/h	13327	12389	12400
Utilitários				
Reaquecedor	MMkcal/h	17,54	17,02	22,30
Condensador	MMkcal/h	17,11	16,69	21,70
Catalisador				
Qtde. de Catalisador (Torre)	0,4536kg	23581	23581	23581
Volume de Catalisador (Estrutura)	0,0283m ³	2042	2042	2042

Exemplo 2

Uma sofisticada simulação por computador foi

realizada, na qual um fluxo de alimentação, tendo a mesma composição dos fluxos de alimentação usados no Exemplo Comparativo 1, foi enviado a uma unidade de hidroisomerização com leito fixo de 304,8 cm de L x 137,16 cm de DI. Após o leito fixo, o efluente escoou para uma torre de fracionamento, para separar o isobutileno e isobutano do 2-butenos e do n-butano. Nenhum catalisador foi empregado na torre de fracionamento. A torre após o leito fixo era constituída de 94 estágios teóricos com uma relação de refluxo de 4,5. O reator simulado era um leito fixo com uma única alimentação de hidrogênio (sem CO) e tinha 6,7% de saturação de 1-butenos, conforme mostrado na fig. 5. As atividades do reaquecedor e condensador foram equivalentes àsquelas da Torre 1A CD-DelB no Exemplo Comparativo 1, visto que elas são reguladas pela relação de refluxo. O processo resultou em uma conversão de 65% de 1-butenos (Exemplo Comparativo 2). Os resultados são mostrados na Tabela 3. A recuperação global dos butenos normais (1-butenos e 2-butenos) é de 90,3%. A principal perda total de butenos normais é a perda de 1-butenos na suspensão, devido à menor conversão de 1-butenos utilizando apenas um reator de leito fixo. Essa recuperação, porém, é maior do que o CD-DelB sob as mesmas condições de fracionamento, devido ao maior teor de 2-butenos e ao menor teor de 1-butenos e de butadieno da alimentação para a torre de fracionamento resultante da conversão no reator de leito fixo. Este desempenho é representativo do desempenho do sistema da torre de fracionamento mais leito fixo da técnica anterior.

Exemplo 2A – Estágio de Catalisador Adicionado ao Desisobutilenizador; Alimentação Exclusiva de Hidrogênio

Usada no Reator de Hidroisomerização

O procedimento do Exemplo Comparativo 2 foi repetido, com exceção de que um único estágio de catalisador foi adicionado próximo ao topo da torre de fracionamento, no estágio 18. Isto resultou em uma melhoria na % de alimentação de n-butenos no fundo a partir de 90,3% (Exemplo Comparativo 2) para 97,96% (Exemplo 2A). Nesse exemplo, o reator de hidroisomerização com leito fixo usando uma única alimentação de hidrogênio (e nenhum CO) foi usado para converter 66% do 1-buteno em 2-buteno (e n-butano). Após o leito fixo, a mistura da matéria prima foi constituída de 1597,1 kg/h de 1-buteno, 13235,4 kg/h de 2-buteno, e 0,5443 kg/h de butadieno. Através da incorporação de um único estágio de catalisador no local correto dentro da torre, uma quantidade adicional de 1180,3 kg/h de 1-buteno foi convertida. Isto aumenta a conversão global para 91%. Além disso, devido à composição da matéria prima penetrar na torre, existem condições de fracionamento favoráveis que resultam em alta recuperação (97,96%) do total de butenos normais, sem ter que utilizar bandejas de alimentação adicionais ou maior refluxo.

Exemplo 2B - Estágio de Catalisador Adicionado ao Desisobutilenizador; Alimentação Dividida de Hidrogênio e CO Usada no Reator de Hidroisomerização

O procedimento do Exemplo 2A foi repetido, com exceção de que uma alimentação combinada de hidrogênio e CO foi adicionada em dois locais distintos ao longo da extensão do reator de hidroisomerização, e o reator simulado era um leito fixo usando duas alimentações de hidrogênio/ CO para realizar uma conversão de 79% no leito

fixo com saturação de 5,4% de 1-buteno. Esse é o Exemplo 2B. Os resultados são mostrados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Número do Exemplo		Comp. 2	2A	2B
Leito superior de H ₂ , PP		-	0,05	0,05
Taxa de Refluxo	0,4536kg/h	400000	400000	400000
Taxa de Alimentação Total	Lb/h	88689	88689	88689
% de n-Butenos de Alimentação no Fundo	% em peso	90,33	97,96	98,20
i-Butileno no Fundo	% em peso	3,55	3,97	3,95
1,3 Butadieno no Fundo	ppmw	10	10	10
1-Buteno no Destilado	0,4536kg/h	2706	191	149
2-Butenos no Destilado	0,4536kg/h	117	129	99
1-Buteno no Fundo	0,4536kg/h	770	683	407
2-Butenos no Fundo	0,4536kg/h	28447	31005	31356
Conversão de 1,3 Butadieno	% em peso	99	99	99
Conversão e Seletividade Global				
Entrada de 1-Buteno	0,4536kg/h	10109	10109	10109
Saída de 1-Buteno	0,4536kg/h	3476	874	556
Conversão de 1-Buteno	% em peso	65	91	94
Entrada de n-Butano	0,4536kg/h	12174	12174	12174
Saída de n-Butano	0,4536kg/h	12613	12646	12641
Seletividade para n- Butano (Saturação)	% em peso	6,6	5,1	4,9

Composição de Saída com Leito Fixo				
1,3-Butadieno	% em peso	13 ppm	13 ppm	13 ppm
Isobutano	% em peso	28,56	28,56	28,56
Isobutileno	% em peso	18,72	18,72	18,72
1-Buteno	% em peso	3,97	3,97	2,36
2-Butenos	% em peso	32,9	32,9	34,54
n-Butano	% em peso	14,52	14,52	14,52
Conversão de 1-Buteno (somente Leito Fixo)	%	66	66	80
Catalisador				
Qtde. de Catalisador (Leito Fixo + Torre)	0,4536kg	8160	14055,3	18135,4
Volume de Catalisador (Leito Fixo)	0,0283m ³	160	160	240
Volume de Catalisador na Torre (Estrutura)	0,0283m ³	-	510,4	510,4

Os Exemplos 2A e 2B mostram melhorado desempenho, em comparação com a destilação catalítica (CD-DelB) da Torre 1A do Exemplo Comparativo 1 e o sistema de torre convencional com leito fixo (Exemplo Comparativo 2). A

5 recuperação é significativamente maior em condições de fracionamento equivalente. Além disso, em comparação com o CD-DelB, os volumes de catalisador são muito menores. O caso de H₂/ CO separado eleva a recuperação para 98,2% (Exemplo 2B) a partir de 97,96% (Exemplo 2A), em

10 decorrência das menores perdas de butenos para n-butano (elevada seletividade). Embora esse Exemplo requiera mais catalisador do que o Exemplo 2A, ambos os Exemplos 2A e 2B requerem quantidades substancialmente menores de

catalisador do que os casos com CD-DelB do Exemplo Comparativo 1. O leito fixo realizou a maior parte da reação de hidroisomerização. Ao usar duas alimentações de hidrogênio/ CO no leito fixo, a conversão foi de 79% com
 5 uma seletividade a butano de 5,4%. O único estágio catalítico elevou a conversão, visto que tinha havido separação de 1-buteno do 2-buteno na torre, permitindo reação adicional na seção de catalisador. Esta porção da reação de 1-buteno foi processada com hidrogenação mínima
 10 e, assim, a seletividade global foi diminuída para 4,9%.

Como pode ser visto, o uso de um único estágio de catalisador no desisobutilenizador resulta em maior recuperação de n-buteno do que nos casos com um único leito fixo seguido por uma torre convencional DelB. Em todos os
 15 casos, os custos de catalisador para as opções de leito fixo são inferiores do que para o Exemplo Comparativo 1. O ponto da força ativadora máxima de hidroisomerização torna máxima a utilização da única seção de catalisador.

Em resumo, as comparações nas mesmas condições de
 20 fracionamento (94 bandejas teóricas e relação de refluxo = 4,5) são mostradas na Tabela 4 para o caso com 10 ppm de butadieno nas porções inferiores:

Tabela 4

Caso	Ex. Comp. 2, somente leito fixo	Ex. Comp. 1A, CD DelB	Ex. 2B, leito fixo com alimentações separadas de H ₂ /CO e 1 seção de catalisador em DelB
------	---------------------------------------	--------------------------	--

Recuperação de N-Buteno	90,33	76,10	98,2
	Alguma melhoria possível com elevados estágios e/ou refluxo	Pode melhorar até 93% com elevados estágios (mais 35) ou refluxo (mais 38%)	Algum aumento possível com estágios e refluxo, mas redução dos retornos

Conforme deverá ficar claro para as pessoas versadas na técnica, várias das características e funções acima citadas e outras mais, ou suas alternativas, podem ser desejavelmente combinadas em muitos outros sistemas ou aplicações distintas. Além disso, várias alternativas, modificações, variações ou melhorias atualmente aqui não previstas podem ser feitas a seguir pelas pessoas versadas na técnica, que devem ser também englobadas pelas reivindicações subseqüentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a conversão preferencial de um fluxo de C4, contendo 1-buteno e 2-buteno, em 2-buteno, CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

5 mistura do dito fluxo de C4 com um primeiro fluxo de hidrogênio para formar um fluxo de alimentação,

 hidroisomerização do dito fluxo de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do dito 1-buteno em
10 2-buteno, e para produzir um efluente de hidroisomerização, separação do dito efluente de hidroisomerização em uma coluna de fracionamento tendo uma extremidade superior e uma extremidade inferior, para obter uma mistura de 1-buteno na dita extremidade superior, um fluxo de
15 efluente de topo contendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior contendo 2-buteno, e

 hidroisomerização da dita mistura de 1-buteno na dita extremidade superior da dita coluna usando um segundo catalisador de hidroisomerização, para obter 2-buteno
20 adicional no dito fluxo inferior.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do dito fluxo de C4 compreender butadieno em uma concentração não superior a cerca de 1% em peso.

25 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do dito fluxo de C4 conter butadieno, ainda compreendendo a hidrogenação do fluxo de C4 antes da hidroisomerização, para reduzir a concentração de buteno em não mais de cerca de 1% em peso.

30 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato do dito segundo catalisador de hidroisomerização estar posicionado em uma elevação na dita coluna, na qual a razão molar entre 1-buteno e 2-buteno será máxima, se um segundo catalisador de hidroisomerização
5 não estiver presente.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do dito segundo catalisador de hidroisomerização estar localizado dentro de uma torre de fracionamento.

10 6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADO pelo fato do catalisador estar posicionado dentro de estruturas de destilação.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a mistura do
15 dito fluxo inferior com um reagente de metátese apropriado para formar um fluxo de alimentação de metátese, e alimentação do dito fluxo de alimentação de metátese a um reator de metátese, e reação do dito 2-buteno com o dito reagente de metátese para formar um produto de metátese.

20 8. Processo, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a mistura do dito fluxo inferior com um reagente de metátese apropriado para formar um fluxo de alimentação de metátese, e alimentação do dito fluxo de alimentação de metátese a um
25 reator de metátese, e reação do dito 2-buteno com o dito reagente de metátese para formar um produto de metátese.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, CARACTERIZADO pelo fato do dito reagente de metátese compreender etileno, e do dito produto de metátese
30 compreender propileno.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do dito fluxo de alimentação incluir C5 e componentes mais pesados, ainda compreendendo a remoção do dito C5 e dos componentes mais pesados do dito efluente de hidroisomerização, antes de separar o dito efluente de hidroisomerização na dita coluna de fracionamento.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 7, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a purificação de um dentre o dito fluxo inferior e do dito fluxo de alimentação de metátese, antes de alimentar o dito fluxo de alimentação de metátese ao dito reator de metátese.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a alimentação de um segundo fluxo de hidrogênio ao dito reator de hidroisomerização, em um local a jusante do ponto de alimentação do dito primeiro fluxo de hidrogênio.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a alimentação de um terceiro fluxo de hidrogênio ao dito reator de hidroisomerização, em um local a jusante do ponto de alimentação do dito segundo fluxo de hidrogênio.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do dito primeiro fluxo de hidrogênio ainda compreender monóxido de carbono.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 12, CARACTERIZADO pelo fato de pelo menos um dentre os ditos primeiro e segundo fluxos de hidrogênio ainda compreender monóxido de carbono.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 13,

CARACTERIZADO pelo fato de pelo menos um dentre os ditos primeiro e segundo fluxos de hidrogênio ainda compreender monóxido de carbono.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 7,
5 CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a separação do dito produto de metátese dos componentes mais pesados, para formar um fluxo de componente pesado, e combinação do dito fluxo de componente pesado com o dito efluente de hidroisomerização.

10 18. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato do segundo catalisador de hidroisomerização estar posicionado na elevação, na dita coluna de fracionamento, na qual a força ativadora para a hidroisomerização de 1-butenos em 2-butenos será igual a pelo
15 menos 85% da força máxima ativadora dentro da dita coluna, se nenhum fluxo de reciclagem for extraído.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADO pelo fato do segundo catalisador de hidroisomerização estar posicionado na elevação, na dita
20 coluna de fracionamento, na qual a força ativadora para a hidroisomerização de 1-butenos em 2-butenos será igual a pelo menos 90% da força máxima ativadora dentro da dita coluna, se nenhum fluxo de reciclagem for extraído.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
25 CARACTERIZADO pelo fato de pelo menos 50% da conversão de 1-butenos ocorrer em um reator de leito fixo contendo o primeiro catalisador de hidroisomerização a montante de uma torre de fracionamento contendo um segundo catalisador de hidroisomerização, e da conversão restante ocorrer sobre o
30 segundo catalisador de hidroisomerização.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do primeiro catalisador de hidroisomerização compreender um metal do grupo VIII sobre um suporte.

5 22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, CARACTERIZADO pelo fato do primeiro catalisador de hidroisomerização ainda incluir um aditivo selecionado dentre o grupo constituído de ouro, prata e metais alcalinos.

10 23. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato do segundo catalisador de hidroisomerização compreender um metal do grupo VIIIA sobre um suporte.

15 24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, CARACTERIZADO pelo fato do segundo catalisador de hidroisomerização ainda incluir um aditivo selecionado dentre o grupo constituído de ouro, prata e metais alcalinos.

20 25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato dos primeiro e segundo catalisadores de hidroisomerização conterem diferentes metais.

25 26. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato dos primeiro e segundo catalisadores de hidroisomerização conterem diferentes carregamentos metálicos.

27. Processo para a produção de propileno a partir de um fluxo de C4 contendo butadieno, 1-butenos e 2-butenos, CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

30 mistura do dito fluxo de C4 com um primeiro fluxo

de hidrogênio, para hidrogenar butadieno e formar um fluxo de alimentação tendo uma concentração de butadieno não superior a 1% em peso,

hidroisomerização do dito fluxo de alimentação na
5 presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do dito 1-butenos em 2-butenos, e para produzir um efluente de hidroisomerização, enquanto que hidrogenando o butadieno,

separação do dito efluente de hidroisomerização
10 em uma coluna de fracionamento tendo uma extremidade superior e uma extremidade inferior, para obter uma mistura de 1-butenos na dita extremidade superior, um fluxo de efluente de topo contendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior contendo 2-butenos,

15 hidroisomerização da dita mistura de 1-butenos na dita extremidade superior da dita coluna usando um segundo catalisador de hidroisomerização, para obter 2-butenos adicional no dito fluxo inferior,

mistura do dito fluxo inferior com etileno, para
20 formar um fluxo de alimentação de metátese, e

alimentação do dito fluxo de alimentação de metátese em um reator de metátese, e reação do dito 2-butenos com o dito etileno para formar propileno.

28. Aparelho para a conversão preferencial de um
25 fluxo de C4 contendo 1-butenos e 2-butenos em 2-butenos,
CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

reator de hidroisomerização configurado para conter um primeiro catalisador de hidroisomerização para converter pelo menos uma porção do dito 1-butenos no dito
30 fluxo de C4 em 2-butenos, e para formar um efluente de

hidroisomerização,

coluna de fracionamento tendo uma extremidade superior e uma extremidade inferior, dita coluna de fracionamento sendo configurada para separar o dito efluente de hidroisomerização, para formar uma mistura de 1-butenos na dita extremidade superior, um fluxo de efluente de topo compreendendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior compreendendo 2-butenos, e

plataforma do catalisador de hidroisomerização
10 disposta na extremidade superior da coluna de fracionamento para hidroisomerizar a dita mistura de 1-butenos, para formar 2-butenos.

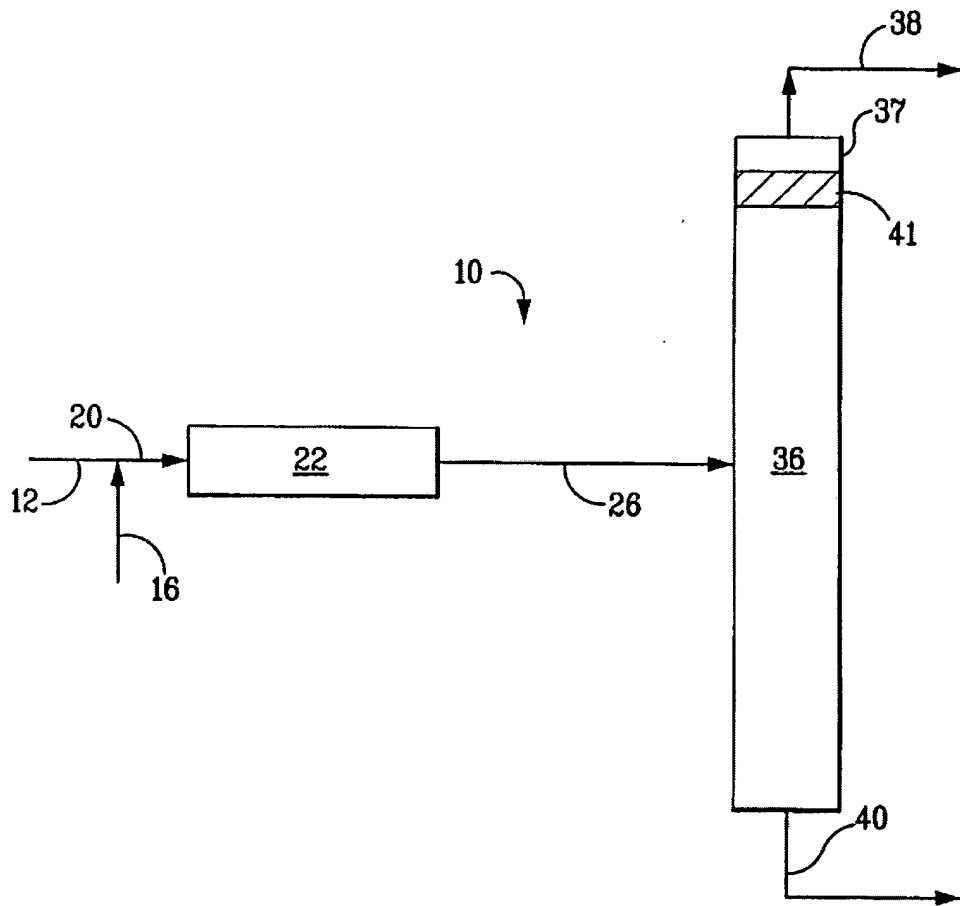
FIG. 1

FIG. 2

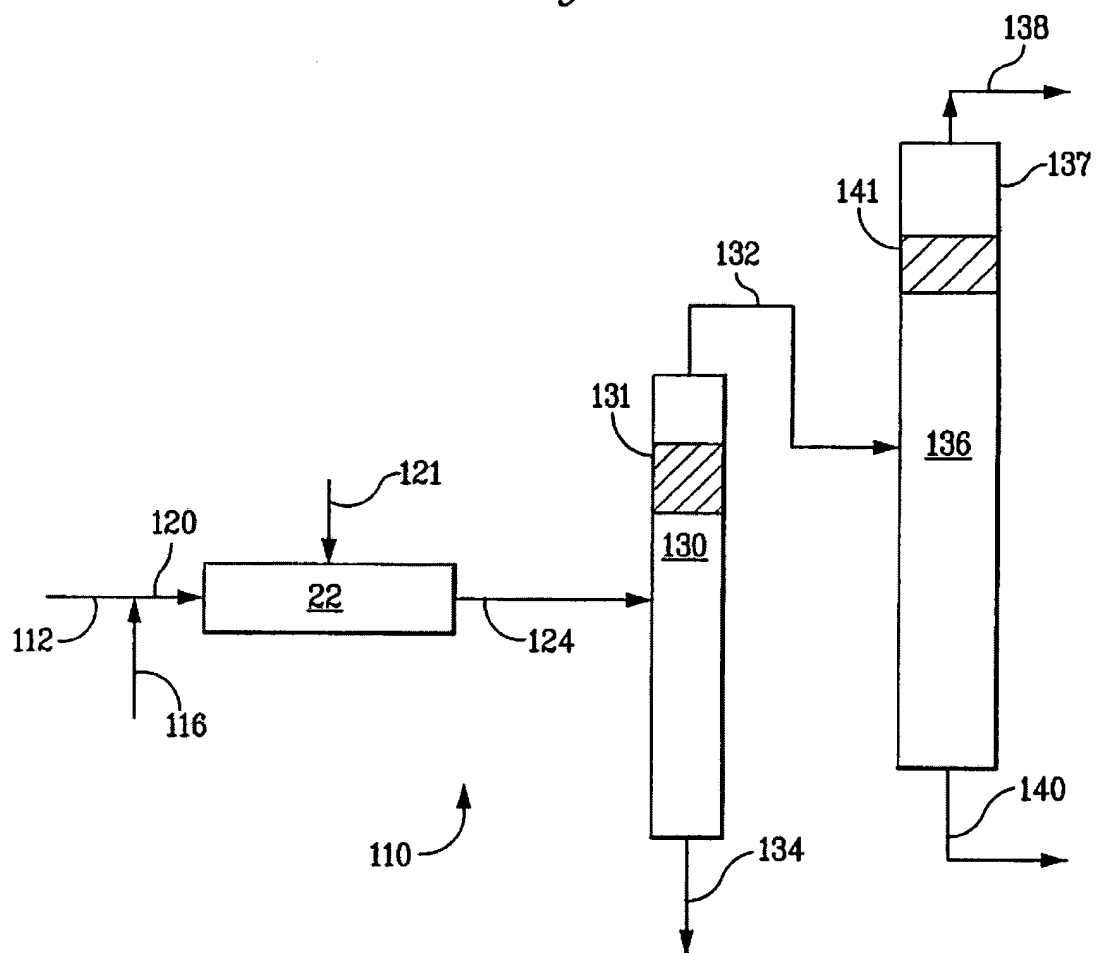
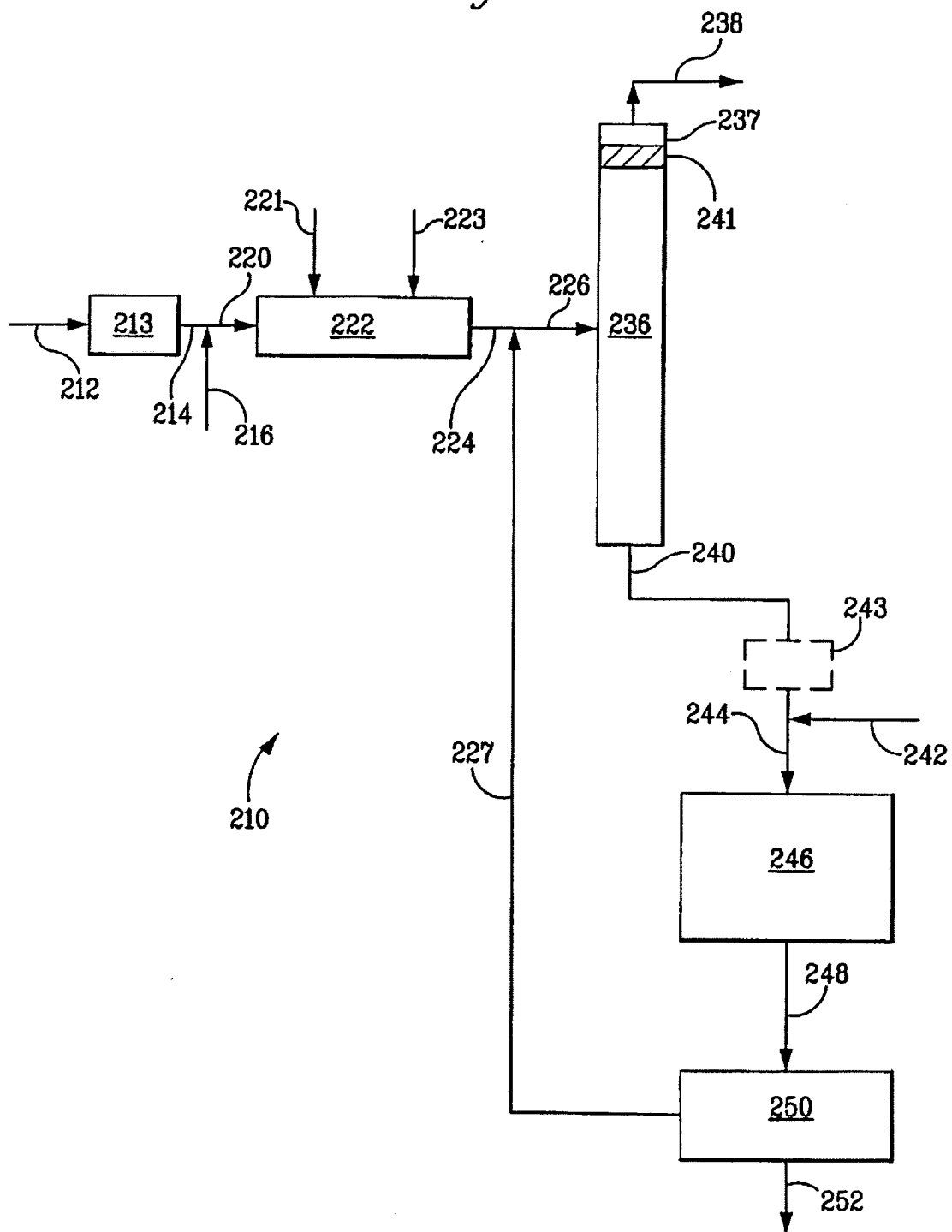


FIG. 3



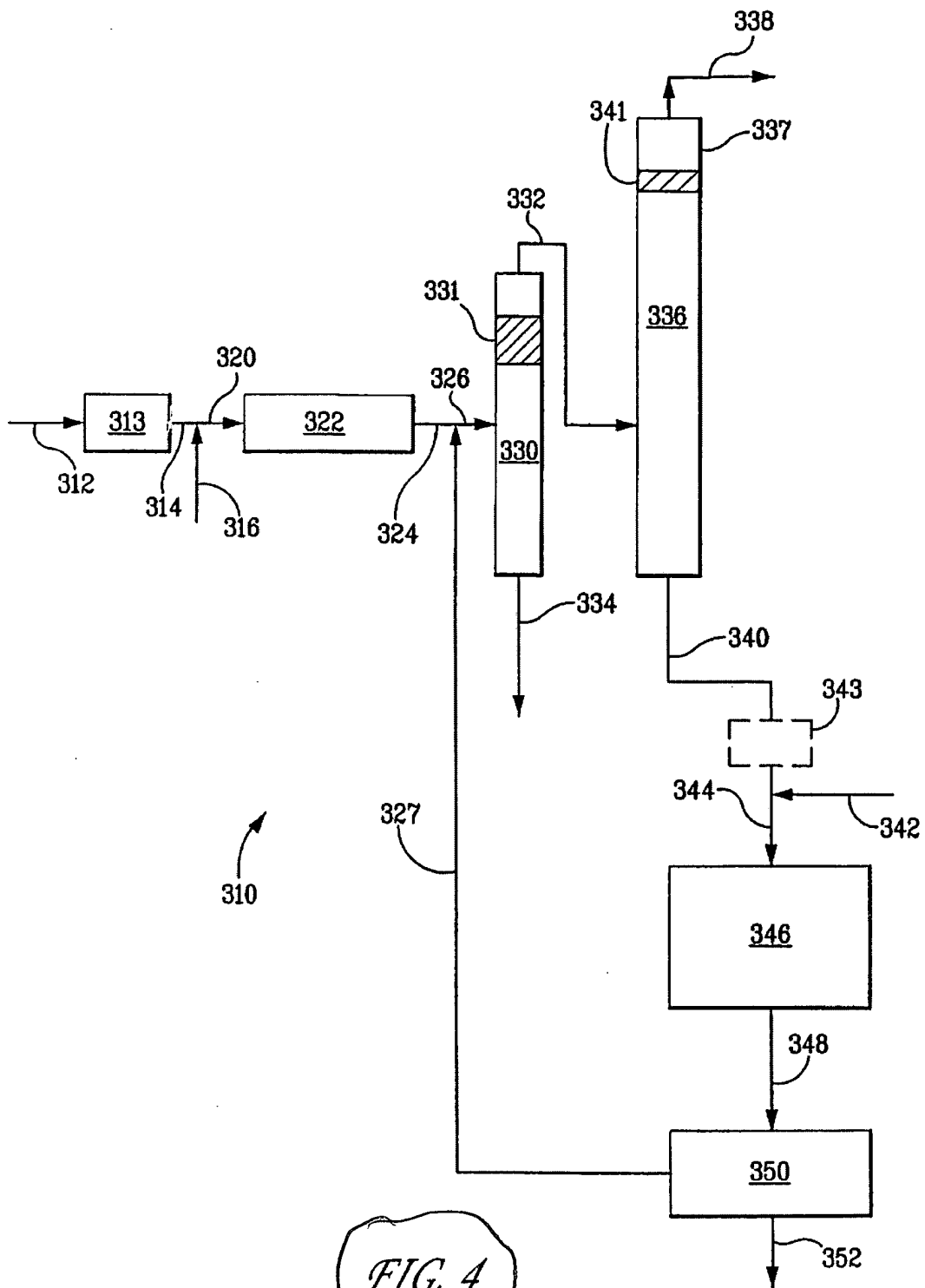


FIG. 4

FIG. 5

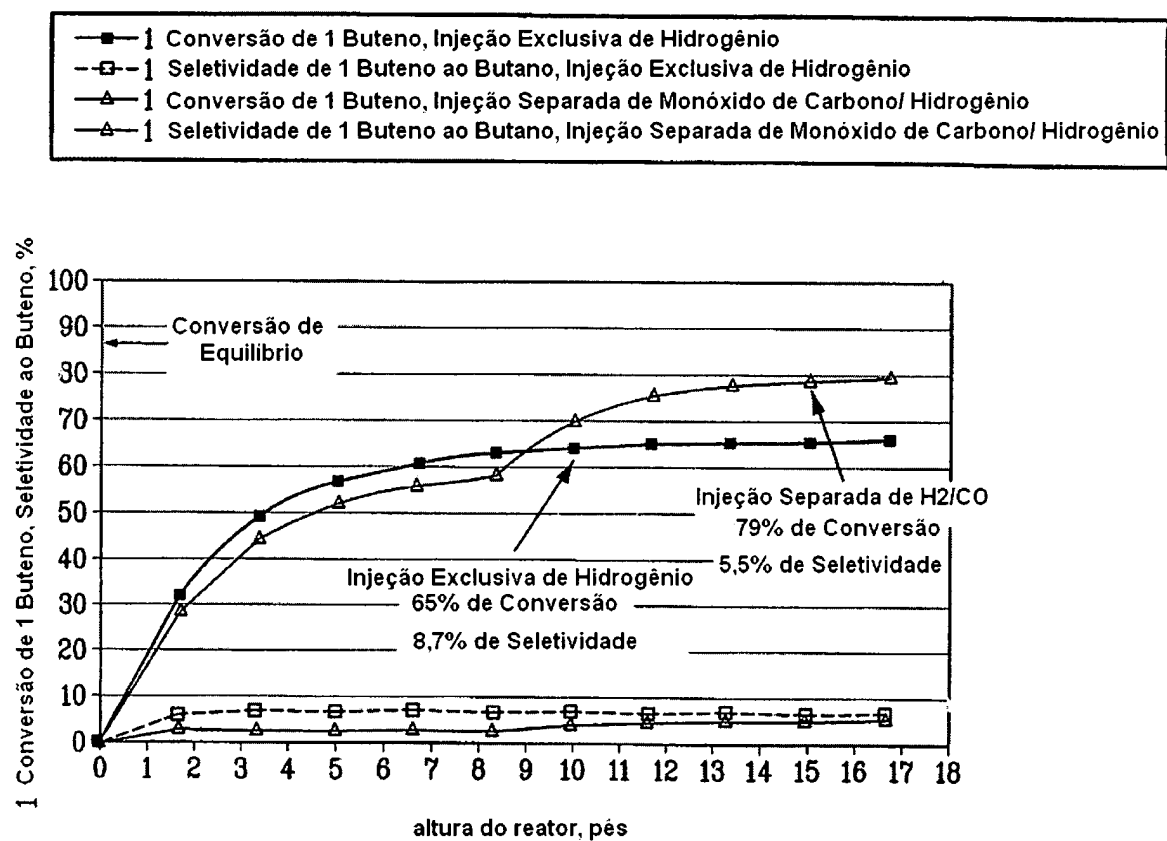


FIG. 6

Relação entre 2-Butenos e 1-Butenos,
FB mas somente DIB

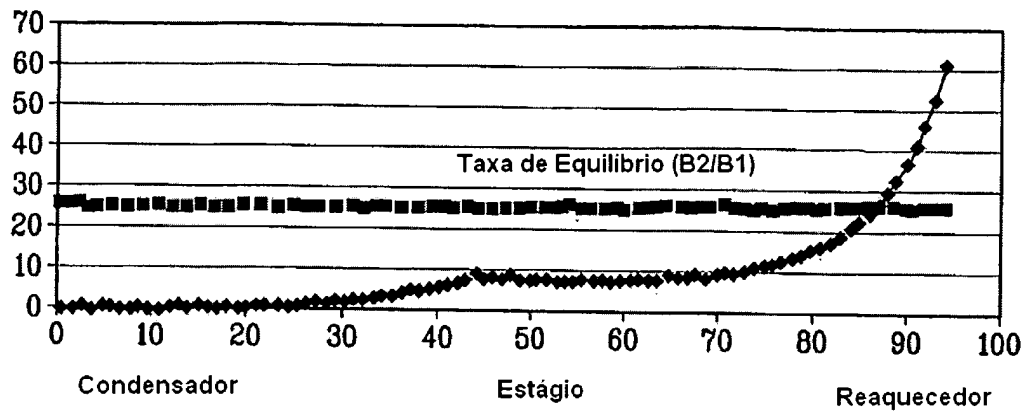
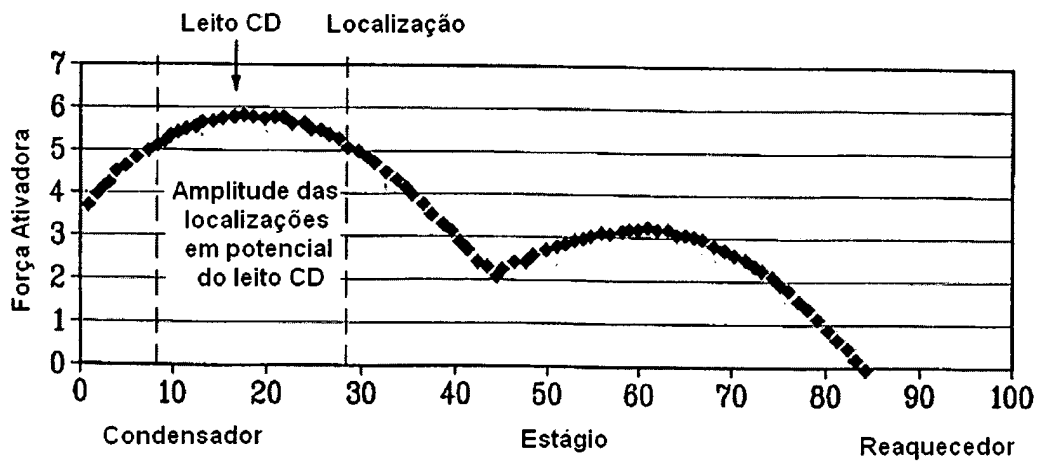


FIG. 7

Taxa = $B1 - (B2/K_{eq})$
FB, mas somente DIB



HIDROISOMERIZAÇÃO COM DUPLA LIGAÇÃO DE BUTENOS

Um processo é divulgado para a conversão preferencial de um fluxo de C4, contendo 1-buteno e 2-buteno, em 2-buteno. O processo envolve a mistura do fluxo de C4 com um primeiro fluxo de hidrogênio, para formar um fluxo de alimentação, hidroisomerização do fluxo de alimentação na presença de um primeiro catalisador de hidroisomerização, a fim de converter pelo menos uma porção do 1-buteno em 2-buteno, produzindo assim um efluente de hidroisomerização, separação do efluente de hidroisomerização em uma coluna de fracionamento tendo uma extremidade superior e uma extremidade inferior, para formar uma mistura de 1-buteno na extremidade superior, um fluxo de efluente de topo contendo isobutano e isobutileno, e um fluxo inferior contendo 2-buteno, e hidroisomerização da mistura de 1-buteno na extremidade superior da coluna usando um segundo catalisador de hidroisomerização. Um aparelho correspondente também é divulgado.