



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0412548-7

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0412548-7

(22) Data do Depósito : 12/07/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 03/02/2005

(51) Classificação Internacional : C07C 6/04; C07C 11/06

(30) Prioridade Unionista : 15/07/2003 US 10/620,186

(54) Título : PROCESSAMENTO DE CORRENTES DE C4 OLEFINA PARA A PRODUÇÃO MÁXIMA DE PROPILENO

(73) Titular : ABB Lummus Global Inc., Sociedade Norte Americana. Endereço: 1515 Broad Street, Bloomfield, NJ 07003, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Robert J. Gartside. Endereço: 167 Colonial Road, Summit, NJ 07901, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Marvin I. Greene. Endereço: 277 Prospect Avenue, Hackensack - NJ 07601, Estados Unidos.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 12/07/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 25 de Fevereiro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

15 de Novembro
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
de 1889

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSAMENTO DE CORRENTES DE C4 OLEFINA PARA A PRODUÇÃO MÁXIMA DE PROPILENO**".

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se ao processamento de um corte de C3 a C6 hidrocarboneto a partir de um processo de craqueamento, tal como craqueamento catalítico de corrente ou fluido, principalmente para conversão de C4 olefinas em propileno por meio de metátese.

10 Em plantas de olefina típicas, existe um desmetanizador de extremidade dianteira para a remoção de metano e hidrogênio seguido por um desetanizador para a remoção de etano, etileno e C2 acetileno. Os sedimentos desta torre desetanizadora consiste em uma mistura de compostos variando em número de carbono de C3 a C6. Esta mistura é separada em diferentes números de carbono tipicamente por fracionamento.

15 O corte de C3, primariamente propileno, é removido como produto e é finalmente empregado para a produção de polipropileno ou para síntese química tal como óxido de propileno, cumeno, ou acrilonitrila. As impurezas de acetileno de metila e propadieno (MAPD) devem ser removidas por fracionamento ou hidrogenação. A hidrogenação é preferida visto que
20 alguns destes compostos de C3 altamente insaturados termina como propileno desse modo aumentando as produção.

25 O corte de C4 consistindo em C4 acetilenos, butadieno, iso- e normais butenos, e iso- e normal butano pode ser processado de muitas maneiras. Um corte de C4 de craqueador de corrente típica contém os seguintes componentes em % em peso:

C4 acetilenos	traço
butadieno	33%
1-buteno	15%
2-buteno	9%
30 isobutileno	30%
iso- & normal butano	13%

Tipicamente, o butadieno e C4 acetilenos são removidos

primeiro. Isto pode ser realizado por hidrogenação ou extração. Se a extração for empregada, o 1-buteno e 2-buteno restante permanece essencialmente na mesma relação daquela da carga de alimentação inicial. Se a hidrogenação for empregada, o produto inicial de hidrogenação de butadieno é 1-buteno. Subseqüentemente, a hidroisomerização ocorre dentro do mesmo sistema de reação trocando o 1-buteno por 2-buteno. A extensão desta reação depende do catalisador e condições de reação dentro do sistema de hidrogenação. Entretanto, é prática comum limitar a extensão de hidroisomerização a fim de evitar "super-hidrogenação" e a produção de butanos a partir de butenos. Isto representa uma perda de carga de alimentação de buteno para as subseqüentes operações a jusante. Os butenos restantes na mistura consistem em olefinas normais (1-buteno, 2-buteno) e iso-olefinas (isobutileno). O equilíbrio da mistura consiste em ambos iso- e normal butanos da alimentação original mais o que foi produzido nas etapas de hidrogenação e qualquer pequena quantidade de butadieno não-convertido ou não-recuperado.

Os butenos tem muitos usos. Um tal uso é para a produção de propileno por meio de metátese. 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. Estas reações ocorrem na presença de um catalisador que consiste em um óxido de metal do grupo VIA ou VIIA ou suportado ou não-suportado. Os catalisadores típicos para metátese são óxido de tungstênio suportado sobre óxido de rênio ou sílica suportado sobre alumina. O isobutileno (isobuteno) é tipicamente removido da carga de alimentação antes da etapa de reação de metátese. A reação de isobutileno com etileno é não-produtiva e a reação sozinho e/ou outro C4's é limitada na presença de excesso de etileno. As reações não-produtivas essencialmente ocupam sítios de catalisador porém não-produzem nenhum produto. Se deixado permanecer na alimentação para a unidade de metátese, a concentração desta espécie não-reativa formar-se-ia criando limitações da capacidade. A reação de 1-buteno com etileno é também não-produtiva. Entretanto, é comum empregar um catalisador de isome-

rização de ligação dupla dentro do reator de metátese para modificar 1-buteno para 2-buteno e prover a reação continuada. Os catalisadores de isomerização de ligação dupla típicos incluem óxidos de metal básicos (Grupo IIA) ou suportado ou não-suportado. Óxido de magnésio ou óxido de cálcio são exemplos de tais catalisadores de isomerização de ligação dupla que são fisicamente misturados com o catalisador de metátese. Nenhum co-catalisador equivalente existe para a isomerização esquelética de isobutileno para buteno normal. No caso do sistema de metátese convencional empregando tanto um catalisador de metátese quanto um catalisador de isomerização de ligação dupla co-misturado, o butadieno deve ser removido para um nível de menos do que 500 ppm para evitar rápido apodrecimento do catalisador de isomerização de ligação dupla. O catalisador de metátese sozinho pode tolerar os níveis de butadieno até 10.000 ppm.

É comum empregar uma etapa de remoção de isobutileno antes da metátese. As opções incluem reagí-la com metanol para produzir éter de butila terciária de metila (MTBE) ou separar o isobutileno dos butenos por fracionamento. Na Patente U. S. nº 6.358.482, os inventores ensinam a remoção de isobutileno da mistura de C4 antes da metátese. Este esquema é também expresso nas Patentes U. S. nos 6.075.173 e 5.898.091. Em outra técnica anterior, na Patente U. S. nº 6.580.009, Schwab e outro ensinam um processo para a produção de propileno e hexeno de uma fração de etileno limitada. Para relações molares de etileno para butenos (expressas como n-butenos) de 0,05 a 0,60, os inventores utilizam uma corrente de refinato II como a carga de alimentação de C4. Uma corrente de refinato II é por definição uma corrente seguindo a remoção de isobutileno. Além disso, na reivindicação 6 do pedido publicado, eles ensinam as etapas de: (1) remoção de butadieno; (2) remoção de isobutileno por vários métodos; (3) remoção das impurezas de oxigenado; (4) metátese da corrente de refinato II resultante com relação molar de 0,05 para 0,6 de etileno; (5) separação de produtos para formar uma fração mais leve de corrente de C2 e C3 e uma fração mais pesada de corrente de C4 para C6; (6) separar a fração mais leve em correntes de produto de C2 e C3; (7) separar a corrente mais pesada em uma

corrente de C4, uma corrente de C5 intermediárias e uma corrente de C6+ mais pesada; e (8) reciclo do C4 não-reagido e pelo menos parcialmente as olefinas normais C5. Este processo especificamente remove o isobutileno antes da metátese.

5 Na Patente U. S. n° 6.271.430, Scwab e outro descreve um processo de duas etapas para a produção de propileno. A primeira etapa consiste em reagir 1-buteno e 2-buteno em uma corrente de refinato II em uma reação de autometátese para formar propileno e 2-penteno. Os produtos são então separados na segunda etapa. A terceira etapa reage especificamente
10 2-penteno com etileno para formar propileno e 1-buteno. Este processo utiliza a corrente de refinato II livre de isobutileno. Os pentenos reciclados e reagidos com etileno são pentenos normais (2-penteno).

Sabe-se que a remoção de isobutileno da corrente de C4 pode também ser realizada empregando-se um sistema desisobutilizador de
15 hidroisomerização de destilação catalítica combinada (sistema DIB de CD). Este sistema tanto removerá o isobutileno quanto recuperará os n-butenos em elevada eficiência por isomerização do 1-buteno em 2-buteno com catalisadores de isomerização conhecidos e desse modo aumentarão a diferença de volatilidade. Esta tecnologia combina o fracionamento convencional
20 para remoção de isobutileno com hidroisomerização dentro de uma torre de destilação catalítica. Na Patente U. S. n° 5.087.780 de Arganbright, 2-buteno é hidroisomerizado em 1-buteno quando o fracionamento ocorre. Isto permite quantidades maiores do que a de equilíbrio de 1-buteno a ser formado quando a mistura é separada. Similarmente, 1-buteno pode ser hidroisome-
25 rizado em 2-buteno em uma torre de destilação catalítica. Na separação de uma corrente de C4 contendo isobutileno, 1-buteno, e 2-buteno (mais parafinas), é difícil separar isobutileno de 1-buteno, uma vez que seus pontos de ebulição são muito próximos. Empregando-se hidroisomerização simultânea do 1-buteno em 2-buteno com fracionamento de isobutileno (DIB de CD), o
30 isobutileno pode ser separado dos butenos normais em alta eficiência.

A reação de metátese acima descrita 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 respeito à quantidade de butenos disponível. Além disso, o etileno é uma carga de alimentação cara e deseja-se limitar as quantidades de etileno empregadas. Quando a relação de etileno para butenos é diminuídas, existe uma maior tendência para os butenos reagirem sozinhos, o que reduz a seletividade geral para propileno.

Os catalisadores de metátese e os catalisadores de isomerização de ligação dupla são bastante sensíveis à venenos. Os venenos incluem água, CO₂, oxigenados (tal como MTBE), compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, e metais pesados. É prática comum empregar leitos de proteção a montante do sistema de reação de metátese para assegurar a remoção destes venenos. Não existe nenhuma importância se estes leitos de proteção são diretamente antes do sistema de reação de metátese ou também a montante contanto que os venenos sejam removidos e nenhum novo veneno é subsequente introduzido.

As reações de metátese são muito sensíveis à localização da ligação dupla de olefina e a estereo-estrutura das moléculas individuais. Um par de olefinas adsorvem sobre a superfície e trocam as posições da ligação dupla com os grupos de carbono sobre qualquer dos lados das ligações duplas. As reações de metátese podem ser classificadas como produtivas, meio produtivas ou não-produtivas. Como acima descrito, as reações não-produtivas resultam essencialmente em nenhuma reação ocorrendo. Quando as ligações duplas modificam-se com reação de metátese, as novas moléculas são iguais às moléculas originalmente adsorvidas, desse modo nenhuma reação produtiva ocorre. Isto é típico para reações entre olefinas simétricas ou reações entre etileno e alfa olefinas. Se reações totalmente produtivas ocorrerem, novos produtos serão gerados não obstante, em cuja orientação as moléculas ocupam os 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 adsorve em uma orientação, quando as ligações duplas mudam, novos produtos são formados. Alternadamente se eles adsorvem em uma diferente

configuração estérica, quando as ligações mudam, as olefinas idênticas são formadas e desse modo nenhum novo produto é formado. As várias reações de metátese prosseguiram em diferentes taxas (uma reação totalmente produtiva é usualmente mais rápida do que uma reação meio produtiva) e com diferentes seletividades de peso para propileno. A Tabela A resume as reações entre etileno e vários butenos e as reações entre os próprios butenos.

As reações listadas representam a reação de sedimento com etileno (reação 1, 4 e 5) bem como as reações entre as várias C4 olefinas. É essencialmente importante preparar uma distinção entre a seletividade para propileno de C4 olefinas totais (incluindo isobutileno) e a seletividade para propileno das C4 olefinas normais envolvidas na reação. A reação de isobutileno com 2-buteno (reação 6) produz propileno e uma molécula C5 ramificada. Para esta reação, o propileno é produzido em 37,5% em peso de seletividade de C4's totais (similar à reação 2) porém em uma seletividade de 75% em peso de C4's normais (2-buteno). Para os propósitos de definições, metátese convencional é definida como a reação das corrente de C4 olefina com etileno. Entretanto, a corrente de C4 pode também reagir sem a presença de etileno como uma carga de alimentação . Esta reação é chamada autometátese. Neste caso, as reações 2, 3, 6 e 7 são as únicas reações possíveis e ocorrerão em taxas dependentes da composição de carga de alimentação.

TABELA A

Reação	Taxa	% em Peso de seletividade (C ₃ H ₆ de C ₄ 's total)	% em Peso de seletividade de C ₃ H ₆ de (n-C ₄ 's)
1 2-buteno + etileno → 2 propileno (metátese convencional) (totalmente produtivo)	Rápida	100	100
2 1-buteno + 2-buteno → propileno + 2-penteno (totalmente produtivo)	Rápida	37,5	37,5
3 1-buteno + 1-buteno → etileno + 3-hexeno (meio produtivo)	Lenta	0	0
4 isobutileno + etileno → nenhuma reação	Nenhum Rkn		
5 1-buteno + etileno → nenhuma reação	Nenhum Rkn		
6 isobutileno + 2-buteno → propileno + 2-Me 2-buteno (totalmente produtivo)	Rápida	37,5	75
7 isobutileno + 1-buteno → etileno + 2-me 2-penteno (meio produtivo)	Lenta	0	0

- É prática comum em metátese convencional maximizar a reação 1 para produzir propileno. Isto maximizará a seletividade para propileno.
- 5 Como tal, o excesso de etileno é empregado para reduzir a extensão das reações de butenos sozinhos (reações 2, 3, 6, e 7). A relação teórica é 1/1 molar ou relação de peso 0,5 de etileno para n-butenos, porém é comum em metátese convencional empregar relações significativamente maiores, tipicamente, 1,3 ou maior relação molar para minimizar as reações 2, 3, 6 e 7.
- 10 Sob condições de excesso de etileno, e devido ao fato de que tanto isobutileno quanto 1-buteno não-reagem com etileno (veja as reações 4 e 5), duas seqüências de processo são empregadas. Primeiro, o isobutileno é removido antes da metátese. Se o isobutileno não for removido, ele formar-se-á quando os n-butenos forem reciclados para obter elevada produção. Em segundo
- 15 lugar, 1-buteno é isomerizado para 2-buteno incluindo um catalisador de i-

somerização de ligação dupla tal como óxido de magnésio misturado com o catalisador de metátese. Observe que este catalisador não causará isomerização esquelética (isobutileno para butilenos normais) porém apenas deslocará a ligação dupla da posição 1 para a posição 2. Desse modo operando com o excesso de etileno, eliminando isobutileno da alimentação de metátese antes da reação, e empregando um catalisador de isomerização de ligação dupla, a reação 1 é maximizada.

Onde existe limitado ou nenhum etileno fresco (ou excesso de butilenos para o etileno disponível), existem atualmente duas opções disponíveis para produção de propileno. Nestes casos, a tecnologia atual primeiro removerá o isobutileno e em seguida processará os butenos normais com qualquer que seja o etileno disponível. Com os n-butenos inteiros apenas mistura é submetida à metátese com o etileno disponível. Finalmente, se não existir nenhum etileno fresco disponível, os C4's reagem sozinhos (autometátese). Sob condições de baixo etileno, as reações 2, 3, 6 e 7 ocorrerão, todas induzindo a uma seletividade de propileno menor (37,5% ou menor versus 100% para a reação 1). A menor seletividade resulta em menor produção de propileno. Observe que as reações 6 e 7 serão minimizadas como um resultado da remoção de isobutileno (para baixos níveis porém não necessariamente zero). Alternadamente, Os fluxos molares de etileno e buteno podem ser comparados limitando o fluxo de butenos para produzir condições onde existe uma seletividade elevada dos butenos normais para propileno por meio da reação 1. Limitando-se o fluxo de n-butenos para comparar etileno, a produção de propileno é limitada pelo fluxo reduzido de butenos.

Pentenos e alguns hexenos são formados até certo ponto no caso de metátese convencional com baixo etileno. O volume destes componentes dependerão da relação de etileno/n-butenos com uma relação menor produzindo mais componentes C5 e C6. No caso da técnica anterior onde o isobutileno é removido antes de qualquer metátese, estas C5 e C6 olefinas são olefinas normais, uma vez que nenhuma isomerização esquelética ocorre. É possível reciclar estas olefinas novamente para a etapa de metátese

onde por exemplo as reação com etileno e 2-penteno ocorrerá produzindo propileno e 1-buteno. O 1-buteno é recuperado e reciclado. Observe entretanto, com etileno limitado, a reação 1 pode ocorrer apenas para o limite da disponibilidade de etileno. Finalmente estes subprodutos não-seletivos, pentenos e hexenos, devem ser purgados do sistema. Ao mesmo tempo que a presença destas olefinas impactam o tamanho requerido do equipamento, elas não representam perdas de produção de propileno potencial.

Sumário da Invenção

Um objetivo da presente invenção é maximizar a produção de propileno quando processando um corte em C4 de um processo de craqueamento de hidrocarboneto quando o suprimento de etileno é limitado e quando o corte em C4 contém altos níveis de isobutileno e isobutano. A corrente C4 tem tido butadieno removido para um nível onde a concentração de entrada é < 10.000 ppm. Esta corrente é comumente chamada Refinado I. A invenção envolve uma primeira etapa (1) de submeter o corte de C4 inteiro à autometátese antes de qualquer remoção de isobutileno. Nesta etapa, as reações 2, 3, 6 e 7 mencionadas acima ocorrem com reações totalmente produtivas 2 e 6, que produzem propileno e n-pentenos ou isopentenos, predominando. Não existe nenhum etileno empregado como carga de alimentação nesta etapa. Na etapa (2) qualquer etileno de produto (de reações 3 e 7) é removido. Na etapa (3) o propileno de produto é removido. A corrente resultante consiste em C4's e componentes mais pesados. Na etapa (4) C5 e componentes mais pesados são removidos deixando uma mistura de butenos (1-buteno, 2-buteno e isobutileno) e tanto iso- quanto normais butanos. O isobutileno é em seguida removido desta corrente de C4 na etapa (5) e a corrente de C4 livre de isobutileno resultante é misturada com o etileno fresco disponível mais qualquer etileno produzido da etapa de autometátese. Esta corrente de C4 livre de isobutileno, misturada com etileno, é então submetidas à metátese convencional na etapa (6) produzindo propileno adicional e maximizando a reação 1.

De um modo geral, visto que a reação 1 tem a maior seletividade de propileno, deseja-se maximizar totalmente esta reação. Sob condições de

baixo etileno, os butenos reagiram entre si. Isto não-produzirá apenas propileno em seletividade menor, consome dois butenos (em vez de um como na reação 1). Permitindo reação de butenos normais com isobutileno (além de outros butenos normais) na primeira etapa de autometátese, a conversão de n-butenos em propileno prossegue em seletividade maior (de n-butenos), e o isobutileno é removido por reação não-fracionamento. Na segunda etapa de metátese convencional, os n-butenos restantes apenas são reagidos em seletividade máxima com o etileno. Visto que um pouco dos butenos normais foi removido por meio da reação de autometátese (etapa 1), a reação prossegue empregando-se relações de etileno/butenos maiores do que seria possível se a alimentação inteira fosse prosseguida com aquela mesma quantidade limitada de etileno como na técnica anterior.

Na etapa (4) acima, o C5 e componentes mais pesados (pentenos e hexenos) são removidos do C4 e mistura mais pesada. Neste caso, quando em oposição ao sistema da técnica anterior, estas C5 e C6 olefinas consistem em ambas olefinas normais e iso-olefinas. As iso-olefinas são formadas por meio das reações 6 e 7, enquanto que as olefinas normais são formadas por meio das reações 2 e 3. Se a maior parte das iso-olefinas não são removidas e são deixadas reagir com o etileno na etapa 6 de metátese convencional, o isobutileno seria reformado por meio do inverso da reação 7. Esta reação consumirá etileno sem nenhuma produção de propileno. O efeito real será minimizar o efeito benéfico da reação de isobutileno de autometátese em seletividade de propileno e adicionalmente eliminam quaisquer vantagens de capacidade de remoção de isobutileno visto que essencialmente todo o isobutileno removido por reação na etapa 1 seria reformado na etapa 6.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é um diagrama de fluxo de um sistema da técnica anterior processando uma corrente de C4 olefina para produção de propileno.

A Figura 2 é um diagrama de fluxo do sistema da presente invenção para processar uma corrente de C4 olefina para maximizar a produ-

ção de propileno.

Descrição das Modalidades Preferidas

Antes de descrever a presente invenção em detalhes, um sistema das técnicas anterior típico para a produção de propileno a partir de uma corrente de C4 hidrocarboneto de um processo de craqueamento será descrito com referência à Figura 1. Deste modo, pode ser melhor observado como a presente invenção difere e aumenta a produção de propileno.

Como mostrado na Figura 1, a corrente 12 de alimentação com corte em C4 é alimentada para a etapa 14 de remoção de isobutileno. Esta corrente de C4 teve o butadieno removido para um nível consistente com o sistema catalisador empregado. Se um catalisador de isomerização de ligação dupla for utilizado, então o butadieno será <500 ppm. O corte em C4 é tipicamente como previamente descrito e as opções de corrente para a remoção do isobutileno são como segue:

1. Seletivamente reagir o isobutileno com metanol para formar éter de butila terciária de metila (MTBE).
2. Seletivamente reagir o isobutileno sozinho para formar isooctenos.
3. Fracionamento em um desisobutilizador para remover ambos isobutileno e isobutano.
4. Tratamento em um sistema de destilação de destilação catalítica desisobutilizador de hidroisomerização combinada (Sistema DIB de CD) para fracionamento para remover tanto isobutileno quanto isobutano combinado com hidroisomerização de 1-buteno em 2-buteno para maximizar o conteúdo de 2-buteno.

O isobutano e um pouco dos n-butenos podem também ser removidos juntamente com o isobutileno em 16. A corrente de C4 restante 18 juntamente com a corrente 20 de C4 de reciclo é submetida à metátese convencional em 22. O etileno fresco 19 juntamente com o etileno não-reagido e um pouco de etileno do produto de etapa de separação 24 como corrente 25 são combinados para gerar a alimentação 21 para a etapa de metátese convencional 22. É comum porém não requerido incluir um catalisador de

isomerização de ligação dupla misturado com o catalisador de metátese para converter 1-buteno em 2-buteno. No processo de metátese 22, as reações 2, 3, 6 e 7 ocorrem induzindo a uma seletividade de propileno de 37,5% ou menos. A reação 1 também ocorrerá em uma maior ou menor extensão dependendo da concentração de etileno. O efluente de metátese 23 no processo da técnica anterior então continua com a remoção do ciclo de etileno 25 em 24, remoção do produto de propileno 26 em 28 e fracionamento de C4 em 30 para remover a maior parte dos constituintes de C5 + 32. A corrente restante 34 contém principalmente n-butenos e n-butanos com um pouco de C5 e componentes mais pesados. A fim de prevenir a formação de butanos não-reativos e o C5 residual e componentes mais pesados na corrente de ciclo, uma porção da corrente 34 é purgada em 36. A corrente restante 20 é reciclada para a etapa de metátese 22.

Na presente invenção, mostrada na Figura 2, envolvendo a metátese sem etileno fresco ou em baixos níveis de etileno fresco, uma etapa de autometátese inicial é propositalmente utilizada. O isobutileno pode ser reagido com o outros butenos normais e as conversões de isobutileno podem alcançar 50 ou 60%. Os produtos das reação com 1-buteno de acordo com a reação 7 são etileno e 2-metil 2-penteno enquanto os produtos com 2-buteno de acordo com a reação 6 são propileno e 2-metil 2-buteno. Estas reações de autometátese podem ser utilizadas em combinação com um segundo sistema de reação de metátese convencional e uma seqüência de remoção de fracionamento/isobutileno diferente para maximizar a produção de propileno a partir da corrente de butenos inteiros.

Sob aqueles casos onde a relação molar de etileno para as corrente de C4 é zero ou menor do que 0,5 de relação de peso ou 1,0 de relação molar, as corrente C4 é processada mais eficientemente e o propileno total feito de uma corrente de craqueador de corrente ou C4 de craqueador catalítico de fluido que contém isobutileno e isobutano pode ser aumentado de acordo com a presente invenção primeiro empregando-se uma etapa de autometátese seguidas por um sistema de remoção de isobutileno a jusante da reação de metátese ao invés de a montante das reação de metátese co-

mo é comumente praticado na técnica anterior. Em seguida, um segundo sistema de reação de metátese convencional é empregado onde o etileno é reagido com a corrente de C4 de reciclo seguindo a remoção de isobutileno. Prefere-se que os pentenos sejam removidos antes do reciclo de C4 para o
5 segundo sistema de reação de metátese.

Referindo-se à Figura 2, a carga de alimentação de C4 misturada 12 contendo tanto butenos normais quanto isobutilenos juntamente com parafinas é alimentada para uma etapa de reação de autometátese 38. Isto permite apenas as reações 2, 3, 6 e 7 ocorrerem. As reações 2 e 6 predomi-
10 narão, visto que elas são reações mais rápidas. Isto produzirá propileno e tanto n-pentenos quanto isopentenos. Importaneamente, até a extensão em que o isobutileno está presente e reage por meio da reação 6, a seletividade de propileno de n-butenos é de 75% ao invés de 37,5% quando fosse por meio da reação 2 ou zero quando fosse por meio da reação 3. Além disso,
15 até a extensão em que a reação 7 ocorre com isobutileno, produto de etileno da autometátese está disponível para o reciclo. Enquanto que não existe nenhum requisito para relações de composição de alimentação, prefere-se que a relação de 2-buteno para a soma de 1-buteno e isobutileno é próxima de 1 a fim de maximizar as conversões nesta etapa de autometátese. Neste
20 caso, um catalisador de isomerização de ligação dupla é não necessariamente empregado em combinação com o catalisador de metátese. Visto que as reações de hidrogenação empregadas para remover o butadieno para baixos níveis também promovem hidroisomerização de 1-buteno para 2-buteno, a relação acima mencionada de 2-buteno para a soma de 1-buteno
25 e isobutileno é mais fácil para obter sob condições onde um pouco do vazamento de butadieno da etapa de hidrogenação é deixada e os níveis de butadieno são > 500 ppm.

Seguindo a reação de autometátese em 38, uma corrente de reciclo 62 é adicionada (a ser explanada posteriormente) e etileno 42 com-
30 prendendo qualquer produto ou etileno não-reagido é removido em 40. Este etileno 42 é disponibilizado para uso posterior no processo. A remoção de etileno em 40 é seguida por separação do produto de propileno 44 a 46. O

C4 e efluente mais pesado 47 da etapa de separação de propileno 46 são então separados dentro de uma corrente de C4 50 e uma corrente de C5+ 49. Isto ocorre em um desbutanizador 48. Se elevadas concentrações do C5 e componentes mais pesados são deixados permanecer, os isopentenos formados por reação com isobutileno na etapa de autometátese podem ser subseqüentemente reagidos com etileno. O isobutileno seria novamente formado pela reação com etileno de alimentação e/ou propileno de produto pelo inverso das reações 6 e 7. Observe, entretanto, que até a extensão que os pentenos normais são deixados passar para a metátese convencional, eles reagem para formar propileno e butenos normais o que é uma reação desejável. Neste ponto, existe uma mistura de n-butenos, isobutileno, e tanto iso quanto normal butanos e um pouco de C5 e material mais pesado.

Alternadamente, as etapas de separação de propileno 46 e separação de C4 podem ocorrer em uma única etapa. Uma única torre de fracionamento pode ser utilizada onde o produto aéreo é o produto de propileno 44, o produto de base é a corrente de C5+ 49 e a corrente de C4 50 é removida como uma extração lateral para a torre.

A corrente C4 50 contém os butenos normais não-reagidos (1-buteno e 2-buteno) e quaisquer iso-butilenos não-reagidos. Isto é então enviado para a operação de remoção de isobutileno 51. Importantemente, o fluxo de isobutileno total para a operação de remoção de isobutileno foi reduzido porque uma grande fração dos butenos, cerca de 50% a 60% dependendo da conversão de passagem única, foi convertida em propileno ou C5's e removida da alimentação antes da remoção de isobutileno 51. Desse modo, os requisitos para a etapa de remoção de isobutileno e isobutano são consideravelmente reduzidos quando comparado ao processamento do fluxo de iso C4 inteiro como seria o caso onde o isobutileno é removido antes da metátese.

A remoção de isobutileno evita a reação de metátese não-produtiva com etileno na etapa de processo seguinte. As opções incluem os quatro processos de remoção de isobutileno previamente identificados. Com respeito ao processo envolvendo a reação com metanol para produzir MT-

BE, apenas o isobutileno é removido. Um vez que o isobutano não é removido, ele deve ser purgado a jusante juntamente com a purga de n-butanos em 54. Isto é também real da técnica de remoção onde o isobutileno é reagido sozinho para formar isooctenos. Neste caso, a purga conterá butenos normais também, desse modo limitando a produção de propileno como um resultado da perda de alimentação de buteno normal. Empregando um desisobutilizador para remover o isobutileno por fracionamento também remove o isobutano. Isto reduz o volume do reciclo e da purga, desse modo aumentando a utilização de C4.

10 A opção preferida para remover o isobutileno em 51 é a torre de destilação catalítica de desisobutilizador de hidroisomerização previamente descrita (torre DIB de CD). Isto não remove apenas tanto o isobutano quanto o isobutileno, porém também isomeriza 1-buteno em 2-buteno. Isto maximiza a recuperação dos n-butenos, minimizando o 1-buteno, isto é, a perda com o isobutileno no produto aéreo, e produz todo ou a maior parte dos n-C4's recuperado como um produto de base da torre como 2-buteno. Isto maximizará a seletividade de propileno na etapa de processo seguinte.

15 Seguindo a etapa de remoção de isobutileno em 51 e qualquer purga requerida em 54, a corrente livre de isobutileno 56 é submetida à metátese convencional com etileno em 58. O etileno é uma combinação do etileno que pode ter sido produzido na etapa de autometátese 38 pelas reações 3 e 7 e removido em 42 e a quantidade limitada de etileno fresco 60 disponível. A reação entre etileno e 2-buteno prossegue rapidamente e em alta seletividade como acima descrito na reação 1 para metátese convencional. Com o etileno limitado, removendo-se o isobutileno, as reações prosseguiram mais eficientemente. Além disso, para o caso onde 2-buteno é maximizado empregando-se uma torre de destilação catalítica de desisobutilizador, a seletividade de propileno é maximizada por meio da reação 1. O efluente 62 da reação de metátese convencional em 58 é combinado e processado com o efluente da primeira reação de autometátese em 38.

25 São listados abaixo vários exemplos para processar uma corrente de C4, que consiste em 18,625 kg/hora de uma corrente de C4 da seguin-

te composição em percentual em mol:

i-butano	28,38%
n-butano	16,42%
trans 2-buteno	14,09%
cis 2-buteno	8,89%
1-buteno	12,53%
butadieno	0,81%
isobutileno	18,64%
Outros	0,24%

isobutileno como % de butenos totais = 33,9%

2-buteno / (1-buteno + iso-butileno) = 22,98 / 31,17 = 0,73

5 Nestes exemplos, diversos níveis diferentes de etileno são considerados como segue:

No primeiro caso, 2750 kg/hora de etileno são disponibilizados como alimentação fresca. Isto representa uma relação de peso de etileno elevado / butenos normais de 0,41.

10 No segundo caso, 1375 kg/hora de etileno fresco são disponibilizados. Isto é uma relação de peso moderada, reduzida, de 0,21.

No terceiro caso, apenas 590 kg/hora de etileno fresco são disponibilizados. Isto é uma baixa relação em peso de 0,09.

15 Os equilíbrios de material de produção serão definidos para cada destes casos comparando tanto o esquema de processamento convencional onde o isobutileno é removido antes da metátese, quanto o esquema de processamento da presente invenção.

Figura 1 - Exemplo 1

Processamento Convencional Com Etileno Elevado

20 Neste caso 2750 kg/hora de etileno fresco são disponibilizados para um fluxo de n-buteno de 6651 kg/hora. Isto é, uma relação em peso de 0,41 ou uma relação molar de alimentação fresca de 0,85. Este equilíbrio de material é resumido na Tabela B.

Etapa 1. A alimentação de C4 é primeiro enviada para uma torre de DIB de Destilação Catalítica 16. O produto de base 18 (9570 kg/hora) é

essencialmente uma corrente de 2-buteno pura misturada com parafinas.

5 Etapa 2. A corrente de base 18 é misturada com uma combinação de etileno fresco 19 e etileno reciclado do desetilenizador 24 e o reciclo 34 do sistema de fracionamento de C4 30 (após a purga 36) e alimentados para a unidade de metátese 22. A unidade de metátese contém tanto uma metátese quanto um catalisador de isomerização de ligação dupla. Existe uma conversão de buteno normal de 59% de uma só vez e a seletividade molar para propileno é de 99%. A seletividade é definida como os moles de propileno produzidos por mol de etileno e n-butenos consumidos. Observe
10 que a conversão das pequena quantidade de isobutileno é baixa devido ao excesso de etileno.

 Etapa 3. O etileno é separado no desetilenizador 24 e reciclado para utilização elevada (98%). 3.981 kg/hora de etileno de produto, que são purgados para remover a pequena quantidade de etano contida na corrente
15 de etileno fresco, são então combinados com 2.750 kg/hora de etileno fresco 19 para alimentação para o reator de metátese 22.

 Etapa 4. Um total de 8.163 kg/hora de produto de propileno (contendo 8.145 kg/hora de propileno) é recuperado como a aérea 26 do despropilenizador 28.

20 Etapa 5. Antes do reciclo, a corrente de C4 29 é fracionada em 30 para remover um pouco do C5's e o total dos materiais mais pesados. Não é necessário remover todos os C5's da corrente de C4, visto que eles podem ser reciclados como acima descrito. Seguindo o fracionamento em 30, a corrente de C4 restante 34 tem uma purga 36 para eliminar as parafinas de C4 da alça de metátese. Os C4's são reciclados para obter uma alta
25 utilização (88%) e isto dilui a alimentação consideravelmente com parafinas. As parafinas são 49% em peso da alimentação de unidade de metátese e 60% dos C4's para aquela unidade.

TABELA B

	Corrente de Alimentação de C4 12 kg/H	Remoção de Isobutileno 16 kg/H	Alimentação de Metátase Convencional 21 kg/H	Efluente de Metátase 23 kg/H	Produto de Etileno 25 kg/H	Produto de Propileno 26 kg/H	Purga de C4 36 kg/H
C ₂	0,0	0,0	6656,2	3977,4	3975,8	1,6	0,0
C ₃	0,0	0,0	18,6	8166,8	6,0	8145,2	2,9
Inertes (Butano + Pentano)	8557,6	5469,3	16521,1	16521,1	0,0	11,3	3046,1
n-C ₄	6507,8	134,9	9422,6	3821,6	0,0	3,9	704,4
i-C ₄	3416,0	3321,4	374,4	345,6	0,0	1,3	63,5
BD	143,4	129,1	75,8	75,8	0,0	0,2	13,9
n-C ₅	0,0	0,0	457,4	560,8	0,0	0,0	103,5
i-C ₅	0,0	0,0	95,8	117,4	0,0	0,0	21,7
n-C ₆	0,0	0,0	76,1	93,3	0,0	0,0	17,2
i-C ₆	0,0	0,0	74,8	91,7	0,0	0,0	16,9
C ₆₊	0,0	0,0	5,1	6,3	0,0	0,0	1,2
SOMA	18624,8	9054,7	33777,7	33777,7	3981,8	8163,5	3991,3

Deve-se observar que as listagens nesta Tabela B, bem como nas seguintes tabelas para C2, C3, n-C4, i-C4, n-C5, i-C5, n-C6, i-C6, todas referem-se às olefinas. A listagem de BD é o butadieno de diolefina e todas as parafinas para as frações de C4 e C5 incluindo as parafinas iso e normais são agrupadas como inertes.

Figura 1 - Exemplo 2

Etileno Moderado Convencional

No segundo exemplo, metade do etileno é disponibilizado (1.375 kg/hora de etileno fresco). Isto representa uma relação de etileno para n-butenos de fração de 0,21 em peso ou fração de 0,43 mol. O equilíbrio de material é resumido na Tabela C.

Etapa 1. Isto é idêntico ao Exemplo 1 e 9.570 kg/hora (18.624 menos 9.054) de alimentação são criados para a unidade de metátese convencional.

Etapa 2. Com o etileno reduzido, a seletividade para propileno é reduzida. A seletividade molar cai para 88,8% de 99%. A conversão de etileno é maior (66 versus 40%) e a conversão de buteno é menor (36,5 versus 59) sob estas condições.

Etapa 3. O etileno é recuperado e reciclado.

Etapa 4. O propileno é recuperado. Como um resultado do fluxo de etileno menor, a produção de propileno é reduzida para 5110 kg/hora de 8164 kg/hora. Uma queda de 37%.

Etapa 5. Os C4's não-reagidos são reciclados juntamente com uma porção substancial dos C5's produzidos pelas reações seletivas menores. A combinação de conversão menor e o desejo de utilização de buteno elevado cria ciclos muito grandes. O fluxo do reator de metátese total aumenta de 33.777 kg/hora para 43.883 (um fator de 1,3). A fim de limitar a concentração de inertes a aproximadamente 60% da corrente de C4 e desse modo evitar custos de capital e energia excessivos, a purga é aumentada e a utilização total de butenos diminui (79% versus 88%).

TABELA C

	Corrente de Alimentação de C4 12 kg/H	Remoção de Isobutileno 16 kg/H	Alimentação de Metátase Convencional 21 kg/H	Efluente de Metátase 23 kg/H	Produto de Etileno 25 kg/H	Produto de Propileno 26 kg/H	Purga de C4 36 kg/H
C ₂	0,0	0,0	2033,9	687,3	685,2	2,1	0,0
C ₃	0,0	0,0	23,3	5123,4	1,0	5096,1	3,9
Inertes (Butano + Pentano)	8557,6	5469,3	20342,6	20342,6	0,0	7,1	3050,3
n-C ₄	6507,8	134,9	13700,1	8699,5	0,0	4,4	1304,3
i-C ₄	3416,0	3321,4	216,8	145,2	0,0	0,2	21,7
BD	143,4	129,1	93,8	93,8	0,0	0,1	14,0
n-C ₅	0,0	0,0	3936,2	4630,8	0,0	0,0	694,6
i-C ₅	0,0	0,0	152,2	179,0	0,0	0,0	26,9
n-C ₆	0,0	0,0	2374,9	2794,0	0,0	0,0	419,1
i-C ₆	0,0	0,0	424,6	499,5	0,0	0,0	74,9
C ₆₊	0,0	0,0	584,9	688,1	0,0	0,0	102,5
SOMA	18624,8	9054,7	43883,2	43883,2	686,2	5110,1	5712,4

Figura 1 - Exemplo 3

Etileno Baixo Convencional

Neste exemplo final para o caso convencional, o etileno fresco é quase zero (590 kg/hora). Isto representa um etileno fresco/n-butenos de relação de peso de 0,08 ou relação molar de 0,18. O equilíbrio de material é resumido na Tabela D.

Etapa 1. Isto é idêntico e 9.570 kg/hora de uma alimentação são criados para a unidade de metátese convencional.

Etapa 2. Todavia também com etileno reduzido, a seletividade para propileno é ainda pior. A seletividade molar total cai de 88,8 % para 76,8%. Isto é equivalente a 57,6% em peso de seletividade de C4's. A conversão de buteno é essencialmente a mesma (37,3 versus 36,5 no exemplo 2) sob estas condições.

Etapa 3. O etileno é recuperado e reciclado. Com o baixo nível de etileno fresco, este fluxo é muito pequeno.

Etapa 4. O propileno é recuperado. Como um resultado do fluxo de etileno muito baixo, a produção de propileno é reduzida para 3.521 kg/hora de 5.110 kg/hora. Isto é apenas 43% da produção do exemplo 1.

Etapa 5. Os C4's não-reagidos são reciclados juntamente com uma porção substancial do C5's produzido pelas reações seletivas menores. A combinação de conversão menor e o desejo de utilização de buteno elevado cria ciclos muito grandes. O fluxo de reciclo total aumenta de 32.379 kg/hora para 36.800. Isto aumenta o fluxo do reator de metátese convencional para 47.265 kg/hora ou 40% maior do que exemplo 1.

TABELA D

	Corrente de Alimentação de C4 12 kg/H	Remoção de Isobutileno 16 kg/H	Alimentação de Metátase Convencional 21 kg/H	Efluente de Metátase 23 kg/H	Produto de Etileno 25 kg/H	Produto de Propileno 26 kg/H	Purga de C4 36 kg/H
C ₂	0,0	0,0	892,8	337,2	335,0	2,2	0,0
C ₃	0,0	0,0	25,1	3540,1	0,5	3510,7	4,3
Inertes (Butano + Pentano)	8557,6	5469,3	20355,0	20355,0	0,0	4,9	3052,5
n-C ₄	6507,8	134,9	13503,2	8466,4	0,0	2,9	1269,5
i-C ₄	3416,0	3321,4	169,8	89,8	0,0	0,1	13,5
BD	143,4	129,1	94,0	94,0	0,0	0,1	14,1
n-C ₅	0,0	0,0	5394,7	6346,7	0,0	0,0	952,0
i-C ₅	0,0	0,0	132,5	155,9	0,0	0,0	23,4
n-C ₆	0,0	0,0	4584,2	5393,2	0,0	0,0	809,0
i-C ₆	0,0	0,0	520,2	612,0	0,0	0,0	91,8
C ₆₊	0,0	0,0	1593,8	1875,0	0,0	0,0	281,3
SOMA	18624,8	9054,7	47265,2	47265,2	335,5	3520,9	6511,3

Figura 2 - Exemplo 4 (Presente Invenção)

Etileno Moderado

Neste exemplo para o caso da invenção, o etileno fresco é de 1.375 kg/hora. Isto representa um etileno fresco/n-butenos de 0,21 de relação de peso ou 0,41 de relação molar. Este caso é diretamente comparável com o exemplo 2. O equilíbrio do material é resumido na Tabela E.

Etapa 1. A autometátese 38 (automet) ocorre entre buteno-2 e isobutileno. Isto resulta em uma elevada seletividade para propileno por meio da reação 6. A conversão de isobutileno é 57% enquanto que a conversão de n-butenos é de 59%.

Etapa 2. O produto juntamente com o reciclo 62 vai para o desetilizador 40 onde o etileno de produto de autometátese bem como etileno não convertido do reciclo é recuperado.

Etapa 3. O propileno é recuperado. O produto de propileno é 5.748 kg/hora. Isto é 12,5% maior do que a produção de propileno do caso convencional de exemplo 2 (5.110 kg/hora) com o mesmo uso de etileno fresco.

Etapa 4. A base de despropilenizador é enviada para o desbutanizador 48 onde os C5's 49 são purgados. O aéreo 50 vai para a remoção de isobutileno 51.

Etapa 5. O DIB de CD de destilação catalítica remove o isobutileno restante e o isobutano. O fluxo para a unidade de desisobutileno 51 é 31.114 kg/hora. Isto é maior do que o caso 2 com o mesmo fluxo de etileno. Entretanto, o conteúdo de isobutileno é de 1.625 kg/hora ou menor do que 50% da alimentação fresca. O conteúdo de isobutileno estabelece os requisitos de fracionamento devido a sua volatilidade. Os custos de capital e energia para esta coluna são reduzidos a despeito do fluxo de volume maior.

Os sedimentos são enviados para o reator de metátese convencional juntamente com o etileno após a purga para controlar o conteúdo de parafina. Observe o total de purga 54 para os C4's mais C5+ 49 é de 7.452 kg/hora. Isto compara-se a 5.712 kg/hora para o exemplo 2. Este aumento é o isobutileno reagido para formar pentenos no reator de autometátese.

Etapa 6. O reator de metátese convencional emprega etileno, em uma relação de etileno para n-buteno de 1,70. O etileno é principalmente etileno fresco e de reciclo, visto que pouco é formado em autometátese. A relação é elevada resultando da conversão de um pouco dos butenos normais no reator de autometátese. Desse modo, o propileno é produzido em seletividade elevada tanto pela relação elevada de etileno para n-butenos quanto o conteúdo de 2-buteno elevado do reciclo da DIB de CD 51. O efluente é reciclado para o desetilenizador 40 para a recuperação de produto.

TABELA E

	Alimentação para Automet 38 Kg/H	Produto de Automet Kg/H	Produto Desetilizador 42 kg/H	Produto de propileno 44 kg/H	C5+ 49 kg/H	Alimentação para Remoção de Isobutileno 50 kg/H	Isobutileno Removido kg/H	Purga de C4 54	Alimentação de Metátase convencional 58 Kg/H	Efluente de Metátase Convencional 62 Kg/H
C ₂	0,00	295,59	2182,79	2,05	0,00	0,00	0,00	0,00	3352,68	1889,26
C ₃	0,00	1910,51	3,28	5721,86	0,00	249,92	249,92	0,00	2,97	4064,55
Inertes (Butano + Pentano)	8557,60	8557,60	0,00	16,34	84,47	24306,12	5876,64	2580,1	15849,35	15849,35
n-C ₄	6507,84	2679,24	0,00	3,01	7,57	4666,85	97,81	639,67	3929,37	1998,18
i-C ₄	3415,97	1474,26	0,00	4,31	0,59	1625,05	1388,79	33,08	203,19	155,69
BD	143,41	143,41	0,00	0,31	0,06	161,30	140,06	2,97	18,26	18,26
n-C ₅	0,00	914,95	0,00	0,00	1158,84	64,73	0,00	171,30	1052,27	308,62
i-C ₅	0,00	1001,37	0,00	0,00	1016,53	40,48	0,00	5,67	34,81	55,64
n-C ₆	0,00	187,53	0,00	0,00	241,49	0,01	0,00	0,00	0,01	53,97
i-C ₆	0,00	1460,18	0,00	0,00	1505,70	0,02	0,00	0,00	0,02	45,55
C ₆ +	0,00	0,03	0,00	0,00	3,88	0,00	0,00	0,00	0,00	3,86
SOMA	18624,8	18624,7	2186,1	5747,9	4019,1	31114,5	7753,2	3432,8	24442,9	24442,9

Figura 2 - Exemplo 5

Baixo Etileno

Isto é um exemplo do processo da invenção. A alimentação de etileno fresco disponível é apenas 590 kg/hora. Este caso é diretamente comparável ao exemplo 3 e o equilíbrio do material é resumido na Tabela F.

Etapa 1. Existe o mesmo reator de autometátese. 59% dos n-butenos e 57% dos isobutenos são convertidos sem etileno. Observe que quase 300 kg/hora de etileno são produzidos. Novamente, na reação de automet, o propileno é produzido em 44% de seletividade molar de todas as C4 olefinas em 66,5% das C4 olefinas normais.

Etapa 2. O etileno é recuperado e reciclado.

Etapa 3. O produto de propileno 44 é recuperado. A produção de propileno total é de 4.374 kg/hora. Ele é significativamente maior do que o caso de etileno baixo convencional, onde apenas 3.521 kg/hora são produzidos com o mesmo consumo de etileno. Isto representa um aumento de 24% em comparação ao esquema de processamento convencional da técnica anterior.

Etapa 4. O efluente é enviado para um desbutanizador 48, onde os componentes de C4 e mais leves são removidos aereamente para o fracionamento subsequente e os componentes de C5+ são purgados do sistema (ou reciclados para o craqueador).

Etapa 5. O isobutileno e isobuteno restante é removido empregando-se um DIB de CD em 51. Observe que os sedimentos de DIB alimentados para a unidade de metátese convencional tem muito pouco material de C5+ .

Etapa 6. Os sedimentos de DIB são enviados para uma unidade de metátese convencional após a purga para controlar o conteúdo de parafina. AS reações colaterais são minimizadas e o propileno é produzido em elevada seletividade do etileno. A quantidade de etileno é baixa e é estabelecida pelo desejo de operar esta reação de metátese em uma relação molar de etileno para n-butenos de 1,7. O efluente é reciclado para a alimentação do desetilenizador.

TABELA F

	Alimentação para Automet 38 Kg/H	Produto de Automet Kg/H	Produto Desetilizador 42 kg/H	Produto de propileno 44 kg/H	C5+ 49 kg/H	Alimentação para Remoção de Isobutileno 50 kg/H	Isobutileno Removido kg/H	Purga de C4 54	Alimentação de Metátese convencional 58 Kg/H	Efluente de Metátese Convencional 62 Kg/H
C ₂	0,00	295,6	1902,1	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	2461,4	1608,2
C ₃	0,00	1910,5	2,9	4350,7	0,0	205,9	205,9	0,0	1,6	2649,0
Inertes (Butano + Pentano)	8557,60	8557,6	0,0	14,8	80,6	19589,4	5852,1	77,6	11127,3	11127,3
n-C ₄	6507,8	2679,2	0,0	14,8	7,0	3666,9	94,5	20,9	2893,6	997,0
-C ₄	3416,0	1474,3	0,0	2,4	0,7	1590,3	1419,5	1,0	138,4	121,0
BD	143,4	143,4	0,0	4,3	0,1	155,2	140,2	0,1	12,2	12,2
n-C ₅	0,0	915,0	0,0	0,3	948,2	48,6	0,0	0,2	39,4	117,9
i-C ₅	0,0	1001,4	0,0	0,0	998,3	36,2	0,0	0,2	29,3	33,1
n-C ₆	0,0	187,5	0,0	0,0	203,3	0,0	0,2	0,0	0,0	15,8
i-C ₆	0,0	1460,2	0,0	0,0	1481,1	0,0	0,00	0,0	0,0	20,9
C ₆ +	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
SOMA	18624,8	18624,7	1904,9	4374,2	3756,2	25292,6	7712,1	100,0	16703,2	16703,2

As vantagens da invenção são como segue:

1. O isobutileno pode ser processado diretamente produzindo propileno adicional. Mantendo-se os iso C4's na alimentação, as reações 2 e 3 são minimizadas aumentando-se as reações 6 e 7 e a seletividade de propileno de n-butenos é maximizada. Além disso, a maior quantidade de n-olefinas é disponibilizada para a metátese convencional e isto pode ser processado em propileno. Isto é obtido apenas se a maior parte dos isopentenos de C5 for removida antes da etapa de metátese convencional.
2. Por conversão e desse modo removendo uma grande fração do isobutileno por meio de reação antes de empregar um desisobutilizador de hidroisomerização ou outra opção de remoção de isobutileno, o fluxo é reduzido economizando custo de capital.
3. Empregando-se um sistema desisobutilizador de hidroisomerização (DIB de CD) seguindo o reator, o isobutileno restante pode ser separado dos n-butenos, desse modo mantendo elevada recuperação de 1-buteno que se uniria ao isobutileno em simples fracionamento. Isto também rejeita o isobutano e desse modo reduz quantidades de reciclo. Além disso, visto que os butenos normais são recuperados como 2-buteno, a reação 1 é maximizada e a seletividade para o propileno maximizada por meio da reação 1.
4. Na lâmina de fluxo convencional com remoção de isobutileno antes do reator de metátese simples, as conversões são sensíveis à quantidade tanto de etileno quanto 1-buteno que está presente. A reação de 2-buteno sozinho não é produtiva (não mostrado na Tabela A). Se um sistema de DIB de CD for empregado neste ponto, a alimentação para metátese é 2-buteno. Sob condições de baixo etileno e baixo 1-buteno, a conversão de butenos será baixa como mostrado pela comparação dos exemplos 1 e 2 onde a conversão de n-buteno dopado de 57 para 39%. Isto resultará em reciclos aumentados para obter elevada utilização de butenos. Empregando-se o processo da presente invenção, as conversões de butenos elevadas são mantidas mesmo em baixa disponibilidade de etileno. Para maximizar as conversões na etapa de autometátese, a relação de 2-buteno para a soma de 1-buteno e isobutileno deve ser entre 0,5 e 1,5.

5. Em um desejo de manter as conversões no sistema da técnica anterior convencional elevado sob condições de baixo etileno, um sistema de catalisador de leito misto tendo alguma atividade de isomerização é empregado. Isto isomeriza o 2-buteno novamente para 1-buteno para permitir a reação 2 ocorrer. Um sistema catalisador de leito misto (catalisadores de isomerização de ligação dupla e metátese) foi mostrado ser suscetível ao envenenamento de butadieno sob autometátese ou condições de baixo etileno. Desse modo a unidade de hidrogenação seletiva (ou a DIB de CD) pode ser requerida para mais totalmente converter o butadieno e desse modo ter perdas para butanos por super-hidrogenação. Entretanto, com um desisobutilenizador traseiro, a alimentação para a metátese é uma mistura de 2-buteno mais 1-buteno e isobutileno. A reação de 2-buteno com quaisquer destes butenos é totalmente produtiva e desse modo nenhuma atividade de isomerização é requeridas e altas conversões podem ser obtidas (59% de n-butenos no exemplo 4 versus 39% no exemplo 2). Isto permite a operação com o WO₃ em catalisador de metátese de sílica apenas e desse modo permite uma elevada tolerância ao butadieno. O butadieno pode ser tanto quanto 10.000 ppm na alimentação fresca. O butadieno não se formará, visto que ele será hidrogenado no desisobutilenizador traseiro. Finalmente este esquema de processamento aumentará a alimentação de buteno livre para a metátese.

6. Na reação de butenos sozinhos e até o ponto em que os pentenos são formados, existe uma perda em seletividade para propileno. Na seqüência convencional na reação com etileno, o isobutileno deve ser rejeitado como uma corrente de purga antes da metátese, uma vez que ele não-reage e formar-se-ia no sistema sob condições de reciclo de C₄. Até o ponto em que dois butenos normais reagem sozinhos na reação de metátese 2, 62,5% em peso dos butenos normais formam pentanos e são perdidos para a produção de propileno. Uma vez que o isobutileno é perdido para a purga antes da reação, é mais eficiente rejeitar um pouco do isobutileno como isopentenos na etapa de autometátese da presente invenção, ao mesmo tempo que tanto melhorando a seletividade de butenos normais para propileno, quanto maxi-

mizando os butenos normais para a reação com etileno.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de propileno de uma corrente de C4 olefina contendo n-butenos, isobutileno e parafinas, e menos do que 10.000 ppm de butadieno, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

a. passar a referida corrente de C4 olefina em contato com um catalisador de metátese pelo qual a autometátese ocorre e um produto de autometátese é produzido contendo etileno e propileno e olefinas mais pesadas incluindo isobutileno e parafinas;

b. fracionar o referido produto de autometátese para remover uma corrente de etileno deixando uma corrente desetilenizada do referido propileno e as referidas olefinas mais pesadas e parafinas;

c. fracionar a referida corrente desetilenizada para remover o produto de propileno deixando uma corrente despropilenizada das referidas olefinas mais pesadas e parafinas;

d. processar a referida corrente despropilenizada para remover o isobutileno deixando uma corrente remanescente de C4 e olefinas mais pesadas também contendo parafinas;

e. purgar uma porção da referida corrente remanescente de C4 e olefinas mais pesadas para limitar a formação de parafina;

f. misturar a porção remanescente da referida corrente remanescente de C4 e olefinas mais pesadas com uma quantidade suficiente de etileno para metátese convencional onde a referida quantidade de etileno compreende a referida corrente de etileno removida e uma quantidade de etileno fresco externo selecionado de modo que a relação molar do referido etileno fresco externo para os n-butenos na referida corrente de C4 olefina seja de zero a 0,8; e

g. passar a referida mistura em contato com um catalisador de metátese e desse modo produzir um produto de metátese convencional contendo propileno adicional.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido produto de metátese convencional é combinado com e

fracionado com o referido produto de autometátese.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida etapa d de remover isobutileno compreende um processo desisobutilizador por hidroisomerização de destilação catalítica em
5 que o 1-buteno é convertido em 2-buteno.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido nível de butadieno é limitado a um nível menor do que 500 ppm.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de autometátese consiste em um óxido de metal do grupo VIA ou VIIA sustentado ou não sustentado.
10

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de autometátese é óxido de tungstênio sobre sílica.

7. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de autometátese é misturado com um catalisador de isomerização de ligação dupla de óxido de metal básico de Grupo IIA.
15

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador de isomerização de ligação dupla é óxido de magnésio.
20

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metátese convencional consiste em um óxido de metal do grupo VIA ou VIIA sustentado ou não sustentado.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metátese convencional é óxido de tungstênio sobre sílica.
25

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metátese convencional é misturado com um catalisador de isomerização de ligação dupla de óxido de metal básico do Grupo IIA.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o catalisador de isomerização de ligação dupla é óxido de magnésio.
30

13. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metátese convencional é formulado para ter tanto a função de reação de metátese quanto uma função de isomerização de ligação dupla.

5 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (d) compreende ainda processar a referida corrente despropilenizada para remover a fração C5 +.

10 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido produto de metátese convencional é combinado com e fracionado com o referido produto de autometátese.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a referida etapa de remover o isobutileno compreende um processo desisobutilizador de hidroisomerização de destilação catalítica em que o 1-buteno é convertido em 2-buteno.

FIG. 1

Técnica Anterior

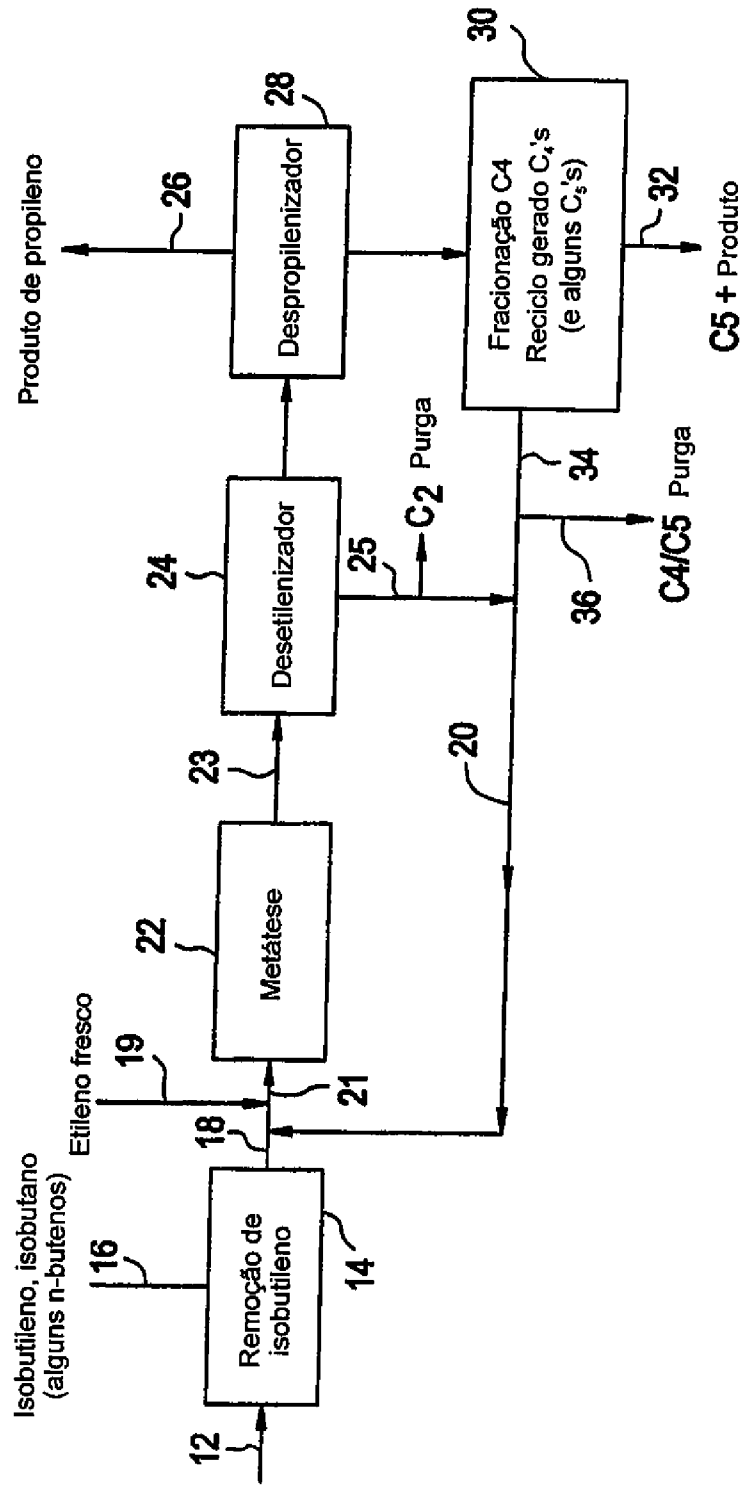
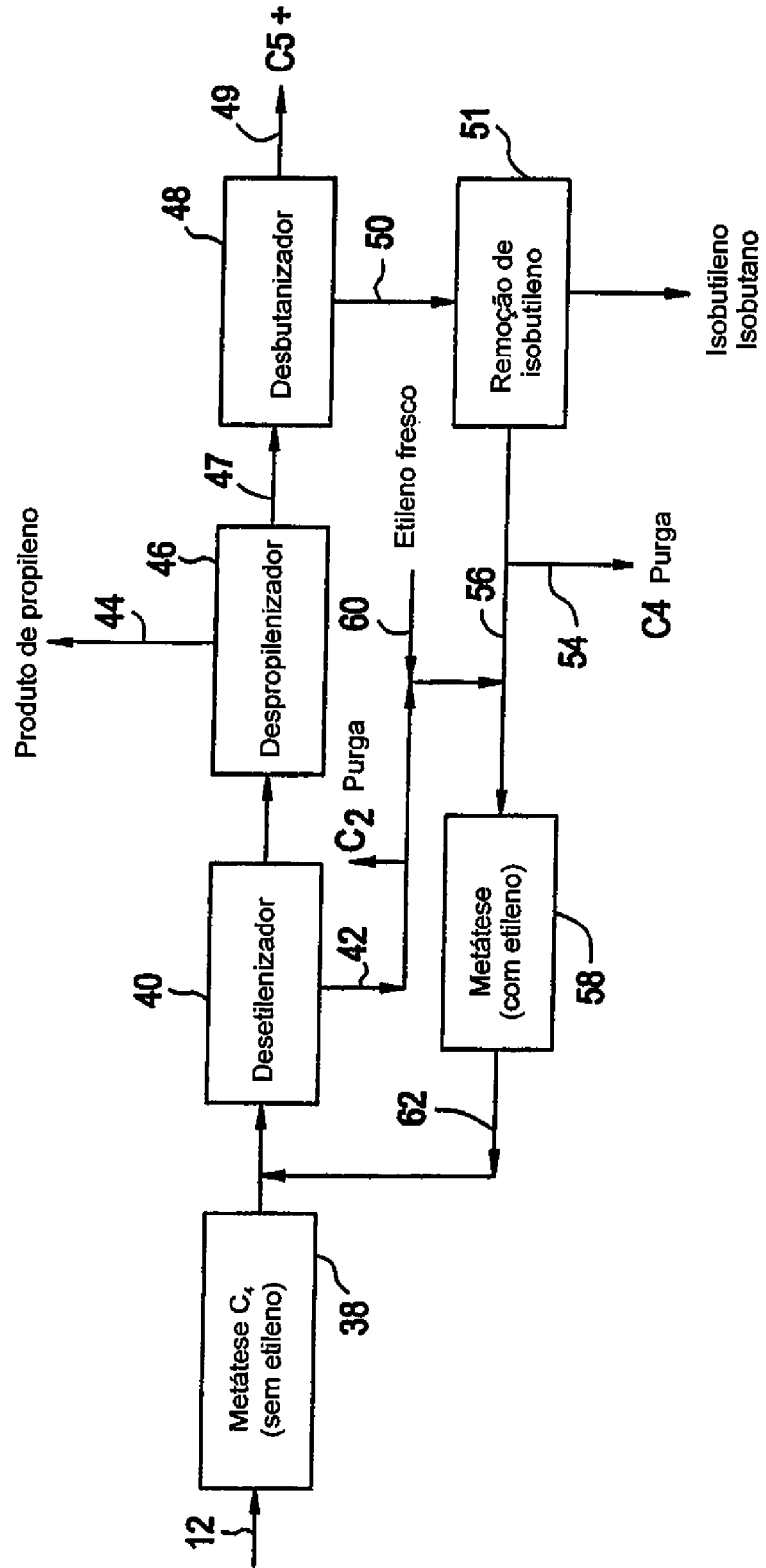


FIG. 2



RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSAMENTO DE CORRENTES DE C4 OLEFINA PARA A PRODUÇÃO MÁXIMA DE PROPILENO"**.

5 A fim de maximizar a produção de propileno quando o suprimento externo de etileno é limitado, o C4 cortado de um processo de craqueamento de hidrocarboneto é primeiro submetido à autometátese antes de qualquer remoção de isobutileno e sem qualquer adição de etileno. Isto favorece as reações que produzem propileno e pentenos. O etileno e propileno produzido são em seguida removidos deixando uma corrente dos C4's e
10 componentes mais pesados. O C5 e os componentes mais pesados são em seguida removidos deixando uma mistura de 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, e butanos iso- e normais. O isobutileno é em seguida removido preferivelmente por um desisobutilizador de hidroisomerização de destilação catalítica. A corrente de C4 livre de isobutileno é em seguida misturada com o
15 produto de etileno removido do produto de autometátese junto com qualquer etileno externo fresco necessário e submetido à metátese convencional produzindo propileno adicional.