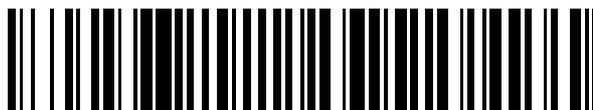


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 420**

51 Int. Cl.:

C07C 5/09 (2006.01)

C07C 7/167 (2006.01)

C10G 70/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2001 E 01909140 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 1268372**

54 Título: **Proceso para la eliminación de MAPD de corrientes de hidrocarburos**

30 Prioridad:

24.03.2000 US 534279

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.04.2013

73 Titular/es:

**CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES
(100.0%)
10100 BAY AREA BOULEVARD
PASADENA, TEXAS 77507, US**

72 Inventor/es:

**STANLEY, STEPHEN, J. y
GILDERT, GARY, R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 420 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la eliminación de MAPD de corrientes de hidrocarburos.

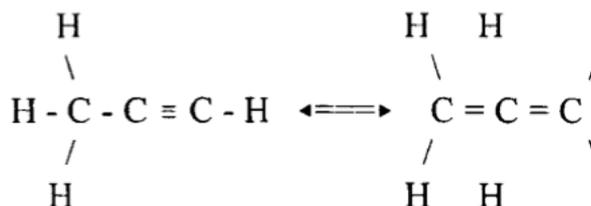
Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la eliminación de MAPD de corrientes de hidrocarburos. Más particularmente la invención se refiere a un proceso donde el MAPD se convierte en propileno válido para hidrogenación selectiva. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso donde un de los reactores de hidrogenación es un reactor de columna de destilación donde el propileno se separa simultáneamente de una corriente que contiene MAPD sin convertir.

10 Información Relacionada

El Metilacetileno/propadieno (MAPD) no es un compuesto pero cubre los compuestos inestables de metilacetileno y propadieno los cuales se pueden describir como sigue:



- 15 Los compuestos MAPD son contaminantes altamente reactivos en una corriente de propileno. El método más común de eliminación es mediante hidrogenación selectiva la cual no solo "elimina" los contaminantes sino que los convierte en valiosos productos de propileno. La corriente de propileno se fracciona luego para eliminar una porción de la corriente que contiene MAPD sin convertir. La corriente que contiene el MAPD sin convertir se llama "Aceite Verde" y la torre de fraccionamiento usada para separar la corriente que contiene el MAPD sin convertir del propileno se llama la "Torre de Aceite Verde".

- 20 Anteriores métodos de hidrogenación selectiva del MAPD en corrientes de propileno han usado ambos reactores de fase líquida y de vapor. Generalmente mientras que la conversión es buena, en ambos casos la selectividad cae rápidamente con el tiempo. Por tanto, sería deseable mejorar la selectividad en general y mantener la selectividad a lo largo del tiempo. Ambos sistemas de fase vapor y líquida utilizan al menos dos reactores en paralelo, en ocasiones tres, dejando al menos uno de repuesto para la regeneración.

- 25 El principal inconveniente de este método es que la selectividad del propileno no siempre es la deseada. El subproducto de la hidrogenación, sin embargo, es propano el cual no es considerado un contaminante cuando se lleva a cabo un posterior procesado del propileno. Sin embargo, si reduce la cantidad de propileno valioso producido.

- El término "destilación reactiva" se usa para describir la reacción y fraccionamiento simultáneos en una columna. Para los fines de esta invención, el término "destilación catalítica" incluye destilación reactiva y cualquier otro proceso de reacción y destilación fraccionada simultáneos en una columna independientemente de la designación aplicada a la misma.

- 30 Una destilación catalítica preferida es una en la que una estructura de destilación también sirve como el catalizador para la reacción. El uso de un catalizador de partículas solidas como parte de una estructura de destilación en un reactor de columna de destilación combinada para varias reacciones se describe en los Documentos de Patente de EE.UU. Números 4.232.177 (eterificación); 4.982.022 (hidratación); 4.447.668 (disociación); 5.019.669 (alquilación aromática) y 5.877.363 (hidrogenación). Adicionalmente los documentos de Patente de EE.UU. Números 4.302.356; 4.443.559; 5.431.890 y 5.730.843 exponen estructuras catalíticas las cuales son útiles como estructuras de destilación.

- 35 Hidrogenación es la reacción de hidrógeno con un enlace múltiple carbono-carbono para "saturar" el compuesto. Esta reacción se conoce hace tiempo y se realiza normalmente a presiones superiores a la atmosférica y temperaturas moderadas usando un gran exceso de hidrógeno sobre un catalizador de metal. Entre los metales conocidos para catalizar la reacción de hidrogenación están platino, renio, cobalto, molibdeno, níquel, tungsteno y paladio. Generalmente, formas comerciales de catalizador usan óxidos soportados de estos metales. El óxido se reduce a la forma activa ya sea antes de usarlo con un agente reductor o durante el uso por el hidrógeno en la alimentación. Estos metales también catalizan otras reacciones, más notablemente deshidrogenación a elevadas temperaturas. Adicionalmente pueden promover la reacción de compuestos olefínicos con ellos mismos u otras olefinas para producir dímeros u oligómeros según se aumenta el tiempo de residencia.

La hidrogenación selectiva de compuestos hidrocarbonados se conoce ya hace tiempo. Peterson, et al en "The Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline" presentado a la Petroleum Division of the American Chemical Society en Septiembre de 1962, trata la hidrogenación selectiva de diolefinas C₄ y superiores. Boitiaux, et al en "Newest Hydrogenation Catalyst", Hydrocarbon Processing, Marzo 1985, presenta una visión general sin soporte de varios
 5 usos de catalizadores de hidrogenación, que incluye hidrogenación selectiva de una corriente rica en propileno y otros cortes. Hidrogenaciones convencionales en fase líquida como se presentan en la práctica requieren presiones parciales altas de hidrógeno, normalmente superiores a 1,37 MPa (200 psi) y más frecuentemente en un intervalo de hasta dos 2,75 MPa (400 psi) o mas. La presión parcial de hidrógeno en una hidrogenación en fase líquida es esencialmente la presión del sistema.

10 La memoria descriptiva de la patente de UK N° 835.689 expone una hidrogenación en lecho percolador a alta presión, simultánea de fracciones C₂ y C₃ para eliminar acetilenos. La hidrogenación selectiva de MAPD en corrientes de propileno que utiliza destilación catalítica solamente se divulga en la Solicitud Internacional WO 95/15934.

15 El documento US N° 3.770.619 se refiere a un proceso para purificar una mezcla de hidrocarburo mediante hidrogenación selectiva de compuestos altamente insaturados contenidos en la misma.

Es una ventaja del presente proceso que el propadieno y metilacetileno contenidos en la misma corriente de hidrocarburos en contacto con el catalizador sean selectivamente convertidos a propileno con muy poca, si la hay, formación de oligómeros o poca, si la hay, saturación de las mono-olefinas contenidas en la alimentación.

Resumen de la invención

20 La presente invención comprende la hidrogenación selectiva de metilacetileno y propadieno (MAPD) contenido en una corriente rica de propileno para purificar la corriente y obtener mayores cantidades del propileno.

El proceso para la eliminación de metilacetileno y propadieno de una corriente rica en propileno de la presente invención comprende:

25 (a) alimentar (1) una primera corriente que comprende propileno, metilacetileno y propadieno y (2) una segunda corriente que contiene hidrógeno a al menos un reactor de lecho fijo de paso unitario que contiene un primer catalizador de hidrogenación donde una porción del metilacetileno y propadieno reacciona con el hidrógeno para producir propileno, siendo la reacción en dicho reactor de lecho fijo de paso unitario es en la fase de vapor;

30 (b) alimentar el efluente del paso (a) a un reactor de columna de destilación dentro de una zona de alimentación;

(c) a la vez en dicho reactor de columna de destilación

(i) hacer contactar el metilacetileno y propadieno sin reaccionar con hidrógeno en una zona de reacción con un segundo catalizador de hidrogenación de tal modo que reaccione dicho propadieno y metilacetileno con dicho hidrógeno para formar propileno y

35 (ii) separar el propileno mediante destilación fraccional; y

(d) retirar el propileno separado junto con cualquier propano y compuestos más ligeros, incluyendo cualquier hidrógeno sin reaccionar, de dicho reactor de columna de destilación como productos de cabeza.

40 El catalizador de hidrogenación en el reactor de lecho fijo de paso unitario puede ser el mismo o diferente que en el reactor de columna de destilación catalítica. El hidrógeno se provee según sea necesario para soportar la reacción y, se cree, que reduce el óxido y lo mantiene en el estado hidruro. El reactor de columna de destilación opera a una presión tal que la mezcla de reacción hierve en el lecho del catalizador. Si se desea, se puede retirar una corriente de fondo que contiene cualquier material que hierve a mayor temperatura (el Aceite Verde) para efectuar una separación completa.

45 El/Los reactor/es de lecho fijo de paso unitario puede(n) ser cualquier conocido en la técnica, al igual que el catalizador de hidrogenación.

50 El índice de hidrogenación se debe ajustar de tal manera que sea suficiente para soportar la reacción de hidrogenación y reemplazar el hidrógeno perdido del catalizador pero que se mantenga por debajo de lo requerido para la hidrogenación del propileno y, en el caso del reactor de destilación catalítica, para prevenir la inundación de la columna lo cual se entiende que es la "cantidad de hidrógeno que tiene efecto" según se usa aquí ese termino. Generalmente el índice molar de hidrógeno a metilacetileno y propadieno en la alimentación del lecho fijo de la presente invención será aproximadamente 1,05 a 2,5 preferiblemente 1,4 a 2,0.

Opcionalmente el proceso puede incluir retirar cualquier compuesto C₄ o mayor de alta temperatura de ebullición de dicho reactor de columna de destilación como parte inferior. No hay pérdida significativa de propileno de la hidrogenación.

Breve descripción del dibujo

5 La Fig. 1 es un diagrama de flujo de forma esquemática de una realización de la invención.

Descripción detallada de la realización preferida

La alimentación para el presente proceso puede ser generalmente el fondo de un desetanizador de una planta de etileno. Sin embargo, cualquier corriente que contiene propileno contaminado con MAPD sería un candidato para el proceso. Los reactores de lecho fijo de paso unitario en fase de vapor convencionales se combinan con un reactor de columna de destilación en lugar de la Torre de Aceite Verde para mejorar conversión y selectividad. Las ventajas de usar un reactor de columna de destilación en lugar de una Torre de Aceite Verde son:

1. La producción de propileno desde los convertidores del MAPD se puede incrementar en un factor de 2,5 de este modo incrementando la productividad de la unidad. La hidrogenación de destilación catalítica usa hidrógeno mas eficientemente, de este modo provee unos ahorros operativos. Los atributos de una reacción de tipo destilación, p.ej. contacto del producto con catalizador limitado y el efecto de lavado del reflujo interno, dando como resultado menos desarrollo de coque en el catalizador y mayores tiempos de reacción entre regeneraciones para unos mayores ahorros operativos.
2. La frecuencia de regeneración se reduce mediante eliminación de la operación del segundo lecho.
3. La conversión de la Torre de Aceite Verde a hidrogenación de destilación catalítica es simple en su alcance y se puede lograr durante un cambio de planta normal. El impacto en operaciones de la planta es mínimo con el potencial de simplificar la operación de la unidad mediante eliminación de un reactor.
4. Los recipientes del reactor de repuesto se pueden usar para otros servicios.

El catalizador apropiado para el presente proceso incluye 0,05-5 % en peso de PdO sobre alúmina extruida, como, 0,3% en peso PdO sobre extruido de Al₂O₃ (alúmina) de 3,2mm (1/8”), catalizador de hidrogenación, suministrado por United Catalysts Inc. designado como G68F. Las propiedades físicas y químicas típicas del catalizador como lo provee el fabricante son como sigue:

TABLA I

Designación	G68F
Forma	esferas
Tamaño nominal	Malla 3x6
% en peso Pd.	0,3
Soporte	Alúmina de alta pureza

Este catalizador se puede usar en cualquier de los reactores de paso unitario o el reactor de columna de destilación (Torre de Aceite Verde). Sin embargo para usarse en el reactor de columna de destilación debe ser en una forma que también sirva como estructura de destilación la cual puede, para algunas columnas de destilación, ser una carga simple del catalizador. Hay numerosos métodos y estructuras disponibles para un mejor rendimiento los cuales son descritos diversamente en las patentes de EE.UU. Números 4.215.011; 4.439.350; 4.443.559; 5.057.468; 5.189.001; 5.262.012; 5.266.546; 5.348.710; 5.431.890; y 5.730.843. Una de las estructuras preferida de catalizador es la descrita en la patente de EE.UU. Número 5.730.843.

La estructura de la patente de EE.UU. Número 5.730.843 comprende un marco rígido hecho de dos redes duplicadas substancialmente verticales, espaciadas y mantenidas rígidas mediante una pluralidad de miembros rígidos substancialmente horizontales y una pluralidad tubos de la red de alambre substancialmente horizontales montados en la red para formar una pluralidad de vías de fluido entre los tubos. Para el uso como una estructura de destilación catalítica, la cual sirve como estructura de destilación y como catalizador, al menos una porción de los tubos de la red de alambre contiene un material catalítico en forma de partículas. El catalizador en los tubos provee una zona de reacción donde reacciones catalíticas pueden ocurrir y la red de alambre provee superficies de transferencia de masa para efectuar una destilación fraccional. Los elementos espaciados proporcionan una variación de la densidad del catalizador y carga e integridad estructural.

Una realización típica de esta invención se muestra en Fig.1. Incluye un despropanizador 10 al cual una corriente de C₃+ que contiene propano, propileno, MAPD, olefinas de alta temperatura de ebullición y parafinas de temperatura

ES 2 401 420 T3

- de ebullición más alta son alimentadas por la línea de flujo 101. Los fondos del despropanizador contienen materiales C₄ y de temperatura de ebullición más alta los cuales se llevan por la línea de flujo 102 para su posterior procesamiento. Los productos de cabezas del despropanizador contienen el propileno, MAPD, y propano los cuales se llevan por la línea de flujo 103 y se condensan en el condensador 24 y se colectan en el receptor 22 y se
- 5 alimentan por una línea de flujo 106 hasta el primer reactor de paso unitario de fase de vapor 20 que contienen un lecho fijo de catalizador de hidrogenación. Ningún condensado se retira por la línea 109. Las condiciones típicas de operación incluyen 1482-2172 kPa (215-315 psig) y 38-121 °C (100-250 °F). Una porción de los productos de cabeza condensados se devuelve al despropanizador 10 como reflujo por la línea de flujo 110. Se añade hidrógeno al reactor por la línea de flujo 104. En el reactor 20 una porción del MAPD se convierte a propileno y propano. El
- 10 primer reactor puede actuar como lecho barrera para eliminar venenos del catalizador como el arsina, mercurio o metanol. El efluente del primer reactor 20 se lleva por la línea de flujo 105 a un segundo reactor de un solo paso 30 que contiene un lecho fijo del mismo o similar catalizador de hidrogenación como en el reactor 20 donde el MAPD adicional se convierte en propileno y propano. El efluente del segundo reactor 30 se alimenta por la línea de flujo 106 al reactor de columna de destilación 40. Se añade hidrógeno como sea necesario por la línea de flujo 107. Esta
- 15 realización se puede también configurar para usar los dos reactores primarios 20 y 30 alternativamente mediante el cambio de los productos de cabeza del despropanizador 10 entre los reactores por la selección a través de la válvula 106a y el ajuste correspondiente de la línea de flujo 105 a través de la válvula 105a. En esta configuración un solo reactor sirve como lecho barrera para la columna de destilación catalítica, mientras el catalizador en el otro reactor se regenera o reemplaza.
- 20 En una variación de esta realización el sistema se puede operar y bajas presiones. p.ej., 621-827 kPa (90-120 psig). En este caso la alimentación a los reactores 20 y 30 puede ser a través de la línea 109. La temperatura de operación es entre 38-121 °C (100-250 °F). En cambio en otra variante más el sistema se puede operar a presiones más altas en un modo todo líquido impulsando el material en la línea de alimentación 106 a aproximadamente 235 kPa (400 psig) y calentando previamente a la entrada en los reactores 20 y 30. Las temperaturas están en el mismo intervalo.
- 25 El reactor de columna de destilación 40 se ve que contiene un lecho 41 del mismo o similar catalizador que en los dos reactores 20 y 30 pero en una forma que pueda actuar como catalizador y estructura de destilación. Se proporciona una sección de extracción 42 que contiene aparatos estándar de destilación como platos burbujeadores, platos de malla o empacado por debajo del lecho 41 para asegurar que todos los C₃ son retirados en la parte de cabeza. Se proporciona una sección de rectificación 44 que contiene también aparatos estándar de destilación
- 30 como platos burbujeadores, platos de malla o empacado por encima del lecho 41 para asegurar la completa separación. El Aceite Verde que contiene MAPD sin convertir se retira en la parte inferior por la línea de flujo 108 y se devuelve al despropanizador donde cualquier material C₃ se lleva como producto de cabeza y se recircula a los reactores.
- Los productos de cabeza del reactor de columna de destilación 40 se llevan por la línea de flujo 111 y se pasan a través del condensador parcial 50 donde los C₃ se condensan y recogen en el receptor/separador 60. El material sin condensar, incluido el hidrógeno sin reaccionar, se llevan por la línea de flujo 112 recirculándose el hidrógeno si se desea. El líquido C₃ se lleva por la línea de flujo 113 devolviéndose una porción al reactor de columna de destilación 40 como reflujo por la línea de flujo 114.
- 35 Usando la secuencia de procesamiento de esta invención la selectividad total hacia propileno al inicio del proceso es 75%. Al final del proceso la selectividad es alrededor de 50%. Esto es comparable a un inicio de proceso de aproximadamente 50% y final del proceso de 0% para convertidores convencionales de fase vapor.
- 40

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar metil acetileno y propadieno de una corriente rica en propileno que comprende:
 - 5 (a) alimentar (1) una primera corriente que comprende propileno, metilacetileno y propadieno y (2) una segunda corriente que contiene hidrógeno a al menos un reactor de lecho fijo de paso unitario que contiene un primer catalizador de hidrogenación donde una porción del metilacetileno y propadieno reacciona con el hidrógeno para producir propileno, siendo la reacción en dicho reactor de lecho fijo de paso unitario es en la fase de vapor;
 - 10 (b) alimentar el efluente del paso (a) a un reactor de columna de destilación dentro de una zona de alimentación;
 - (c) a la vez en dicho reactor de columna de destilación
 - (i) hacer contactar el metilacetileno y propadieno sin reaccionar con hidrógeno en una zona de reacción con un segundo catalizador de hidrogenación de tal modo que reaccione dicho propadieno y metilacetileno con dicho hidrógeno para formar propileno y
 - (ii) separar el propileno mediante destilación fraccional; y
 - 15 (d) retirar el propileno separado junto con cualquier propano y compuestos más ligeros, incluyendo cualquier hidrógeno sin reaccionar, de dicho reactor de columna de destilación como producto de cabeza.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho segundo catalizador de hidrogenación es capaz de actuar como estructura de destilación.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada uno de los dichos primero y segundo catalizadores de hidrogenación comprenden 0,05 a 5,0 % en peso de óxido de paladio sobre alúmina extruida.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde se contiene hidrógeno en dicha segunda corriente en una cantidad que proporciona una relación molar de hidrógeno a dicho metilacetileno y propadieno de 1,05 a 2,05.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la presión de cabeza de dicho reactor de columna de destilación esta en el intervalo entre 621 kPa (90 psig) y 2172 kPa (315 psig).
- 25 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el efluente del paso (a) se alimenta a un segundo reactor de lecho fijo y paso unitario donde una porción adicional del metilacetileno y propadieno reacciona con el hidrógeno para producir propileno y el efluente de dicho segundo reactor de lecho fijo y paso unitario se alimenta al paso (b).
- 30 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho primer reactor de lecho fijo y paso unitario actúa como lecho barrera para eliminar venenos de dichos catalizadores de hidrogenación.

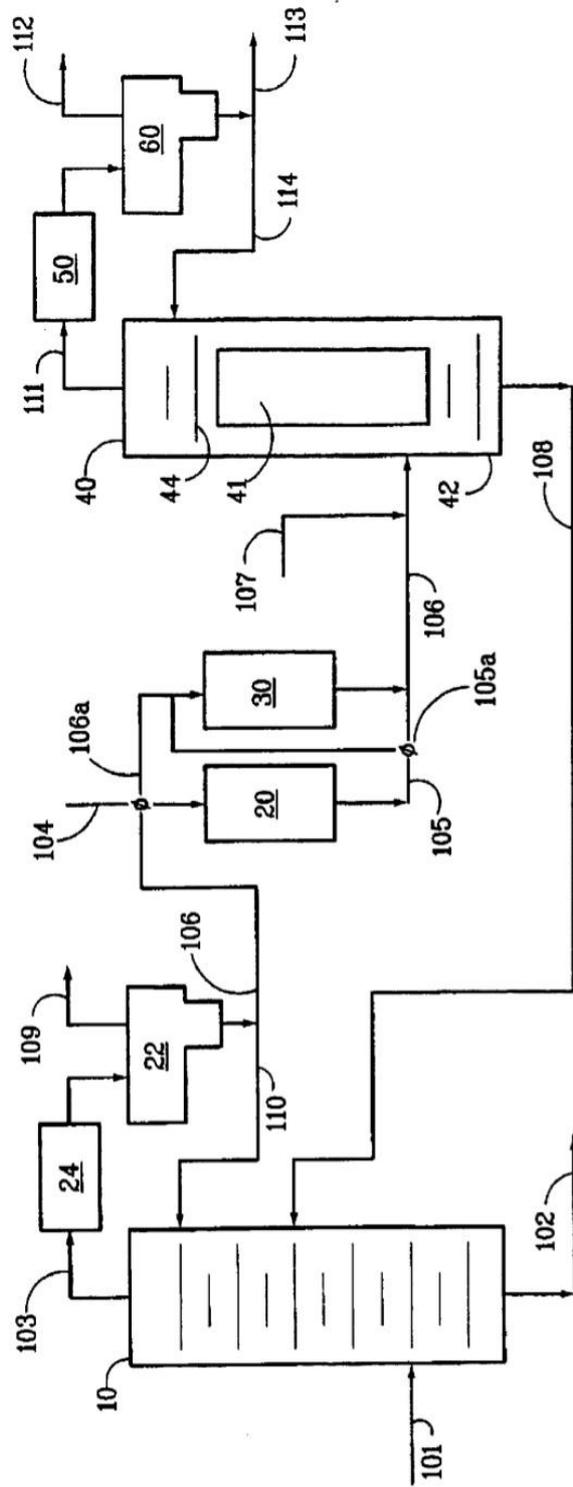


FIG. 1