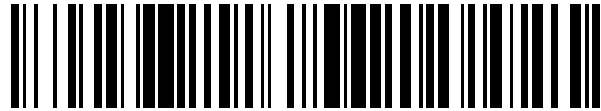


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 822**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/00** (2006.01)

**C10G 45/08** (2006.01)

**C10G 67/06** (2006.01)

**C07C 7/163** (2006.01)

**C10G 70/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009 E 09727158 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2268773**

54 Título: **Proceso para la hidrogenación de olefinas**

30 Prioridad:

**31.03.2008 US 40912**

**04.11.2008 US 264443**

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

**04.06.2014**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (50.0%)**

**7201 Hamilton Boulevard**

**Allentown, PA 18195, US y**

**JOHNSON MATTHEY PLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DAVIS, RUTH A.;**

**MACLEOD, NORMAN y**

**WILSON, GORDON EDWARD**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 464 822 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 hidrogenación de olefinas**

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la hidrogenación de olefinas.

10

**Antecedentes de la invención**

Los gases de escape de refinería pueden proporcionar una fuente de hidrógeno que se puede usar por otros o usar en la propia refinería. Los gases de escape comprenden  $H_2$  así como hidrocarburos que se pueden convertir en  $H_2$ . Los gases de escape de diversos procesos diferentes de la refinería se pueden combinar para formar una alimentación de gas de combustible de refinería (alimentación RFG). La alimentación de RFG se puede usar como alimentación para un reformador de metano con vapor para producir  $H_2$  requerido, por ejemplo, para hidrocrackeo de refinería y unidades de desulfuración.

Aunque la alimentación RFG es una fuente potencialmente rica de hidrógeno, su uso no está exento de problemas. La alimentación RFG, al ser una mezcla de gases de escape de diversos procesos diferentes, comprende una amplia diversidad de constituyentes, algunos de los cuales son perjudiciales para el proceso de reformado de metano con vapor. Tales constituyentes incluyen olefinas tales como etileno, propileno, butenos y otros alquenos así como compuestos de azufre tales como mercaptanos, sulfuros, COS y tiofenos. Ejemplos particulares de estos compuestos de azufre incluyen  $H_2S$ , COS, metil mercaptano, etil mercaptano, sulfuro de dimetilo y tiofeno. Antes de que se pueda procesar tal mezcla de gases en un reformador de metano con vapor, las diversas olefinas se deben hidrogenar para evitar la coquización del catalizador del reformador de metano con vapor, y los compuestos de azufre se deben retirar para evitar el envenenamiento del catalizador.

Otra dificultad en la utilización de la alimentación RFG surge debido a que tanto la composición como el volumen disponible de la alimentación pueden variar considerablemente en períodos de tiempo relativamente cortos. Por ejemplo, la concentración de olefinas y de hidrógeno en cualquier alimentación RFG puede variar considerablemente durante la operación diaria.

Los métodos de la técnica anterior para el pretratamiento de alimentaciones RFG en el reformado de metano con vapor implican la hidrogenación de olefinas por reacción de la alimentación RFG con hidrógeno en un reactor adiabático que contiene un catalizador que comprende un soporte, tal como alúmina, impregnado con compuestos metálicos, tales como los tipos de Co, Mo, y Ni de catalizadores de hidrogenación. Los compuestos de azufre orgánico también se hidrogenan en presencia de estos catalizadores para producir  $H_2S$ , que a continuación se puede retirar pasando la alimentación procesada a través de un lecho de óxido de cinc. La corriente de gas resultante se puede procesar a continuación en un reactor de metano con vapor.

Una desventaja de los procesos de la técnica anterior conocidos es que no se pueden manejar fácilmente concentraciones de olefina mayores de un 4 a un 6 % en moles, y no se pueden adaptar completamente a la

variabilidad potencial de la composición del gas de alimentación. Esto se debe a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción de hidrogenación de olefinas combinado con las temperaturas relativamente altas de entrada de reactor necesarias para iniciar la hidrogenación en presencia de los catalizadores. Las temperaturas en el reactor de hidrogenación se limitan a un máximo de 398-427 °C para evitar el craqueo de hidrocarburos, que es indeseable. Con temperaturas de entrada de 249 °C a 302 °C (dependiendo de la selección de catalizador), el límite de temperatura máximo de 398-427 °C impone un límite en la concentración de olefina de un 4 a un 6 % en moles para un reactor adiabático.

Los métodos de la técnica anterior incluyen mezclar gas natural con la alimentación RFG según sea necesario para diluir la concentración de olefina hasta un nivel aceptable, o reciclar parte del gas de salida del reactor para diluir la alimentación RFG. También se ha considerado el uso de un reactor isotérmico corriente arriba de un reactor adiabático en serie. Estas soluciones tienden a restringir el uso de RFG, o son caras, consumen más energía y requieren más equipo complicado y controles, así como equipo de mayor capacidad.

El documento CN1200397 desvela un proceso que comprende hidrogenar una alimentación de gas que comprende olefinas isotérmicamente a 230-350°C, a continuación someter el gas hidrogenado a una hidrodesulfuración adiabática a una temperatura de 330-390°C, seguido de la retirada de H<sub>2</sub>S con ZnO.

El documento GB2183670 desvela un proceso que comprende hidrogenar un gas de refinería que comprende olefinas adiabáticamente a 250-400°C, seguido de la retirada de H<sub>2</sub>S con ZnO.

Existe claramente la necesidad de un proceso de hidrogenación que pueda manejar concentraciones de olefinas en un reactor adiabático mayores de un 4 a un 6 % sin exceder las limitaciones de temperatura máxima.

### **Resumen de la invención**

La invención se refiere un proceso para la hidrogenación de olefinas. El proceso comprende:

introducir un gas de alimentación que comprende una olefina, H<sub>2</sub>, y al menos un compuesto de azufre a través de un puerto de entrada de un recipiente reactor con una temperatura de entrada de 100 °C a 175 °C, en el que el gas de alimentación comprende de un 6 a un 30 % en moles de olefinas, conteniendo dicho recipiente reactor un catalizador metálico sulfurado sobre un soporte que comprende alúmina, comprendiendo dicho catalizador de un 5 % en peso a un 20 % en peso de NiO y de un 9 % en peso a un 40 % en peso de MoO<sub>3</sub> sobre una base no sulfurada;

poner en contacto dicha olefina y dicho H<sub>2</sub> con dicho catalizador para hacer reaccionar dicha olefina y dicho H<sub>2</sub> en condiciones de reacción eficaces para producir un hidrocarburo saturado;

retirar una mezcla de gases de salida que comprende dicho hidrocarburo saturado de dicho recipiente reactor a través de un puerto de salida y con una temperatura de salida de 300 °C a 425 °C; y

en el que dicho reactor se opera adiabáticamente.

El compuesto de azufre puede comprender un compuesto de azufre orgánico. El proceso puede comprender además, antes de retirar la mezcla de gases de salida, poner en contacto el compuesto de azufre orgánico y el H<sub>2</sub> con el catalizador a una temperatura de 120 °C a 420 °C formando de ese modo H<sub>2</sub>S a partir del compuesto de azufre orgánico. El compuesto de azufre orgánico se puede seleccionar entre el grupo que consiste en sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, sulfuros de dialquilo, disulfuros de dialquilo, especies tiofénicas y las combinaciones de los mismos. La mezcla de gases de salida comprende H<sub>2</sub>S.

El proceso puede comprender además:

(d) introducir la mezcla de gases de salida en un segundo reactor que contiene un adsorbente químico que comprende ZnO;

(e) poner en contacto la mezcla de gases de salida con el adsorbente químico a una temperatura de 200 °C a 425 °C para retirar azufre de la misma y producir un gas de salida reducido en azufre; y

(f) retirar el gas de salida reducido en azufre del segundo reactor.

El proceso puede comprender además poner en contacto el compuesto de azufre orgánico y H<sub>2</sub> con un catalizador diferente seleccionado entre el grupo que consiste en catalizadores basados en cobalto-molibdeno, níquel molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel tungsteno, níquel-cobalto-molibdeno y las combinaciones de los mismos a una temperatura de 200 °C a 425 °C, formando de ese modo H<sub>2</sub>S a partir del compuesto de azufre orgánico.

### **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso de acuerdo con la invención;

la Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra una aplicación práctica del proceso de acuerdo con la invención; y

la Figura 3 es un diagrama esquemático que ilustra un recipiente reactor mostrado en la Figura 2.

### **Descripción detallada de realizaciones**

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo que ilustra un proceso para la hidrogenación de olefinas de acuerdo con la invención. Como se usa en el presente documento, el término "olefina" se refiere a un hidrocarburo alifático que tiene al menos un punto de insaturación, es decir, un doble enlace. Ejemplos de olefinas incluyen etileno, propileno, butenos y pentenos. Las olefinas están presentes en un gas de alimentación, por ejemplo, una corriente de gas de combustible de refinería que comprende una mezcla de gases de escape de diversos procesos de refinería diferentes. El gas de alimentación también incluye H<sub>2</sub> y un compuesto de azufre. Los compuestos de azufre incluyen, por ejemplo, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos tales

como metil mercaptano, sulfuros de dialquilo tales como sulfuro de dimetilo, disulfuros de dialquilo tales como disulfuro de dietilo, especies tiofénicas y H<sub>2</sub>S.

5 En el proceso, como se muestra en 10, se hacen reaccionar las olefinas con el H<sub>2</sub> en presencia de un catalizador de óxido metálico sulfurado. Un catalizador sulfurado es un catalizador que se ha expuesto a azufre, o a un compuesto de azufre, en el que al menos una parte del óxido metálico presente en el catalizador se convierte en sulfuros metálicos activos. El catalizador se puede obtener sulfurado previamente o se puede obtener sin sulfurar y sulfurarse *in situ*, por ejemplo, en el recipiente reactor en el que se llevará a cabo el proceso. El catalizador que se usa en el proceso de acuerdo con la invención comprende de un 5 % en peso a 10 un 20 % en peso de NiO y de un 9 % en peso a un 40 % en peso de MoO<sub>3</sub> sobre una base no sulfurada, es decir, en el estado no sulfurado. El % en peso sobre una base no sulfurada es el % en peso que no tiene en cuenta el azufre en el cálculo del peso. En una realización, el catalizador puede comprender de un 5 a un 6 % en peso de NiO sobre una base no sulfurada. El catalizador también puede comprender de un 9 a un 11 % en peso de MoO<sub>3</sub>, de un 24 a un 26 % en peso de MoO<sub>3</sub>, o aproximadamente un 10,5 % en peso de MoO<sub>3</sub>. Las olefinas y el H<sub>2</sub> se hacen reaccionar inicialmente en presencia del catalizador a una temperatura de 100 °C a 15 175 °C. La temperatura inicial es la temperatura a la que las olefinas y el H<sub>2</sub> se ponen en contacto inicialmente en presencia del catalizador. En un ejemplo práctico, que se describe a continuación con detalle, la temperatura inicial es la temperatura de entrada al reactor. Las olefinas y el H<sub>2</sub> reaccionan en presencia del catalizador para producir una mezcla de gases de salida que comprende hidrocarburos saturados.

20 Si el gas de alimentación contiene compuestos de azufre orgánico tales como mercaptanos, sulfuros, COS y tiofenos y se trata previamente para su uso como alimentación a un reformador de metano con vapor, el proceso comprende además hacer reaccionar la mezcla de gases de salida con el catalizador a una temperatura de 120 °C a 425 °C para formar H<sub>2</sub>S a partir de los compuestos de azufre como se muestra en 12. 25 Por lo tanto, el catalizador puede servir como catalizador para la hidrogenación de olefinas y de azufre. Alternativamente, la mezcla de gases de salida se puede hacer reaccionar con un catalizador diferente, por ejemplo, un catalizador de Ni/Mo o Co/Mo diferente a una temperatura de 200 °C a 425 °C para formar H<sub>2</sub>S a partir de los compuestos de azufre.

30 Como se muestra en 14, la mezcla de gases de salida se retira del catalizador a una temperatura de 300 °C a 425 °C. La temperatura de la mezcla de gases de salida es mayor debido a que la reacción de hidrogenación es exotérmica, y el proceso se lleva a cabo preferentemente de forma básicamente adiabática. En este proceso, los términos "adiabático" y "adiabáticamente" significan que no existe transferencia de calor por convección forzada. El calor se puede introducir por conducción, radiación y/o convección natural. En la 35 convección forzada, el movimiento de un fluido de refrigeración o calentamiento es el resultado de una fuerza externa, que debería ejercer una bomba impulsora. El límite superior de temperatura se define para evitar el craqueo de hidrocarburos. El craqueo de hidrocarburos es la ruptura de hidrocarburos, por ejemplo, en carbono elemental, lo que puede perjudicar o reducir la eficacia del catalizador.

40 Como se muestra en 16, el azufre se retira por contacto de la mezcla de gases de salida con un adsorbente químico que comprende ZnO a una temperatura de 200 °C a 400 °C.

La Figura 2 ilustra un esquema de proceso de reactor de hidrogenación de acuerdo con la invención. Se suministra una alimentación de gas 20, por ejemplo, un gas de combustible de refinería que comprende una mezcla de una o más olefinas, H<sub>2</sub>, y al menos un compuesto de azufre, y que también puede comprender O<sub>2</sub>, al puerto de entrada 22 del reactor 24. Para el proceso de hidrogenación de acuerdo con la invención, es ventajoso que la temperatura del gas de alimentación en el puerto de entrada sea tan baja como sea posible, mientras que aún asegure la actividad del catalizador. Una temperatura de entrada relativamente baja, por ejemplo, de 100 °C a 175 °C, permite que se pueda procesar un gas de alimentación que tiene una concentración de olefinas mayor de un 6 % en moles usando los catalizadores como se ha especificado sin que la temperatura del reactor exceda el valor en el que comenzaría el craqueo de hidrocarburos. La temperatura dentro del reactor 24 tenderá a aumentar debido a que las reacciones de hidrogenación de las olefinas son exotérmicas y el reactor opera de forma básicamente adiabática, es decir, el reactor no se refrigera o calienta activamente (aunque habrá cierta pérdida de calor al entorno debido a la conducción, radiación y/o convección natural). Un proceso adiabático es ventajoso debido a que simplifica el aparato y los sistemas de control, reduciendo los costes de capital del equipo. También es posible llevar a cabo el proceso de forma básicamente isoterma refrigerando activamente el reactor, por ejemplo, usando un reactor con un revestimiento/tubo con refrigerante. Se puede proporcionar la refrigeración para mantener el reactor dentro de un intervalo de temperatura deseado. Para asegurar que se mantenga la temperatura deseada del gas de alimentación en el puerto de entrada 22 del reactor, se proporciona un intercambiador de calor 26 corriente arriba del reactor 24 para calentar o enfriar el gas de alimentación 20 según sea necesario.

Dado que se espera que la composición del gas de alimentación varíe ampliamente, la provisión también se realiza preferentemente por adición de H<sub>2</sub> al gas de alimentación corriente arriba del reactor a partir de una fuente separada de H<sub>2</sub> 28. Se proporciona suficiente H<sub>2</sub> al reactor para evitar el craqueo de hidrocarburos, y se ha descubierto que si se suministra suficiente H<sub>2</sub> en el puerto de entrada 22 de modo que haya al menos un 2 % en moles de H<sub>2</sub> en el puerto de salida 30 del reactor 24, entonces no se producirá el craqueo de hidrocarburos. El experto en la materia es capaz de determinar la concentración de entrada de H<sub>2</sub> necesaria para proporcionar al menos un 2 % en moles de H<sub>2</sub> en el puerto de salida. La concentración deseada de H<sub>2</sub> puede estar presente en el gas de alimentación 20 según se recibe o por adición de H<sub>2</sub> de la fuente 28, si fuera necesario. La provisión también se puede realizar por adición de un hidrocarburo gaseoso corriente arriba del reactor a partir de una fuente separada 32. La fuente 32 puede proporcionar, por ejemplo, gas natural, que se suministra para mantener el proceso operativo en los momentos en los que no se disponga de suficiente gas de alimentación. Esto reduce las paradas y los arranques del proceso y también proporciona la opción de diluir el gas de alimentación 20 si la concentración de olefinas en el mismo excede la cantidad que el proceso puede manejar sin exceder los límites superiores de temperatura del reactor.

Como se ilustra en la Figura 3, el gas de alimentación 20 entra en el reactor 24 a una temperatura inicial o de entrada de 100 °C a 175 °C y las olefinas presentes en el gas de alimentación reaccionan con el H<sub>2</sub> en presencia de un catalizador 34 para producir hidrocarburos saturados. El catalizador 34 comprende un soporte que comprende alúmina que está permeado con una composición metálica sulfurada. En un proceso preferente de acuerdo con la invención, se impregna un soporte de alúmina con una composición metálica, se seca y se calcina de modo que se forma un catalizador de óxido metálico que comprende (en el estado no sulfurado) de un 5 % en peso a un 20 % en peso de NiO y de un 9 % en peso a un 40 % en peso de MoO<sub>3</sub>. En una realización particular, el catalizador (no sulfurado) puede comprender un 5,2 % en peso de NiO y un 26 % en

peso de  $\text{MoO}_3$ , siendo el resto el soporte de alúmina. Johnson Matthey comercializa un catalizador que tiene esta composición con el nombre comercial KATALCO 61-2T. También está disponible un catalizador sulfurado previamente en Johnson Matthey con el nombre comercial KATALCO 61-2TS.

5 En uso, el catalizador 34 debe permanecer sulfurado y, por lo tanto, para una operación apropiada, es preferente que la alimentación de gas comprenda uno o más compuestos de azufre, preferentemente  $\text{H}_2\text{S}$  con una concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  de al menos 2 ppm en volumen para evitar que el azufre se retire del catalizador. Como se ha indicado, también pueden estar presentes otras especies de azufre en concentraciones que eviten que el azufre se retire del catalizador.

10

El catalizador se puede proporcionar como unidades con una forma determinada diseñadas para maximizar el área superficial y minimizar la caída de presión en el reactor. Ejemplos de unidades con una forma determinada incluyen microgránulos, gránulos, aglomerados y extrudatos. Estos tienen proporciones de aspecto (proporciones entre la mayor y la menor dimensión) de 1:1 a 3:1. También son posibles soportes estructurales.

15

Como se muestra en la Figura 3, el reactor 24 comprende un recipiente reactor 36, que contiene el catalizador 34 en un lecho de catalizador 38. A medida que el gas de alimentación pasa a través del lecho 38, las olefinas se hidrogenan y se forma una mezcla de gases de salida 40 que comprende hidrocarburos saturados,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y otros compuestos de azufre presentes originalmente en el gas de alimentación. Se desarrolla un gradiente de temperatura a través del lecho de catalizador 38, aumentando la temperatura desde el puerto de entrada 22 al puerto de salida 30 del reactor debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación, y al hecho de que el recipiente opera preferentemente de forma básicamente adiabática, es decir, no se refrigera activamente. En cierto punto del lecho se alcanza una temperatura a partir de la cual comienzan a reaccionar los compuestos de azufre orgánico que puedan estar presentes. Puede ser ventajoso proporcionar un segundo lecho de catalizador 42 dentro del recipiente reactor 36 corriente abajo del lecho 38. El segundo lecho de catalizador 42 puede comprender un catalizador diferente 44, seleccionado entre catalizadores basados en cobalto-molibdeno, níquel molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel tungsteno, níquel-cobalto-molibdeno y las combinaciones de los mismos.

20

25

30

La mezcla de gases de salida 40, que comprende hidrocarburos saturados,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , sale del recipiente reactor 36 desde el puerto de salida 30 a una temperatura de salida de 300 °C a 425 °C, preferentemente con una concentración de  $\text{H}_2$  de aproximadamente un 2 %. Estas condiciones de temperatura y de concentración de  $\text{H}_2$  aseguran que no se produzca craqueo de hidrocarburos en el recipiente reactor. En una aplicación industrial práctica, el reactor puede operar a una presión de 0,6 MPa a 5 MPa y una velocidad espacial de gas por hora (GHSV) de 400  $\text{h}^{-1}$  a 6000  $\text{h}^{-1}$ . La velocidad espacial de gas por hora se define como el caudal volumétrico normal de alimentación ( $\text{Nm}^3/\text{h}$ ) dividido por el volumen del recipiente reactor ( $\text{m}^3$ ) que contiene el catalizador, donde las condiciones normales se basan en una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atm absoluta. El volumen del recipiente reactor que contiene el catalizador es el volumen vacío en el recipiente reactor. Por ejemplo, si el recipiente reactor es un cilindro con un diámetro interno de 0,5 m y la altura del lecho de catalizador es 1 m, el volumen del recipiente reactor que contiene el catalizador es

35

40

De nuevo por referencia a la Figura 2, después de salir del reactor 24, la mezcla de gases de salida 40, que comprende hidrocarburos saturados,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  se puede dirigir a un reactor de desulfuración 46. El reactor de

desulfuración 46 contiene un lecho de un adsorbente químico 48, tal como ZnO. La mezcla de gases de salida se pone en contacto con el adsorbente a una temperatura de 200 °C a 425 °C para retirar el H<sub>2</sub>S de la mezcla de gases de salida 40 y formar una corriente de alimentación reducida en azufre 50 que comprende hidrocarburos saturados y H<sub>2</sub>. La corriente de alimentación 50 se puede suministrar a un reformador de metano con vapor 52.

El proceso para la hidrogenación de olefinas de acuerdo con la invención puede manejar gases de alimentación que tienen hasta un 14 % en moles de olefinas (en ausencia de cantidades de oxígeno mayores que trazas), y se puede modificar para manejar concentraciones de olefina tan grandes como un 30 % en moles. El aumento de la concentración de olefina se puede conseguir, por ejemplo, operando el reactor isotérmicamente así como diluyendo el gas de alimentación por reciclado de la mezcla de gases de salida.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar el proceso para la hidrogenación de olefinas de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1 - Reactor adiabático

El Ejemplo 1 se basa en un recipiente reactor adiabático que contiene un lecho fijo de catalizador. El gas de alimentación se calienta previamente hasta la temperatura de entrada requerida para iniciar la hidrogenación de olefinas, dependiendo del catalizador empleado. El recipiente se orienta verticalmente con el puerto de entrada de gas de alimentación en la parte superior y la retirada de producto desde el fondo. En el producto del reactor se consigue la conversión completa de las olefinas en hidrocarburos saturados. Dado que el reactor es adiabático, básicamente todo el calor generado por las reacciones resulta en el aumento de la temperatura de la corriente de gas.

El gas de alimentación contenía los siguientes constituyentes:

Hidrógeno	20 %
Metano	50 %
C2 (Etano + Etileno)	15 %
C3 (Propano + Propileno)	7 %
C4 (Butano + Buteno)	2 %
Pentano +	1 %
Nitrógeno	5 %

Descomposición de olefinas:

Etileno	62,5 %
---------	--------



## ES 2 464 822 T3

Propileno 29 %  
 Buteno 8,5 %  
 100 ppmv de H<sub>2</sub>S + azufre orgánico

La Tabla 1 compara la concentración de olefina del gas de alimentación que se puede conseguir para el reactor adiabático usando el catalizador de acuerdo con la invención, comparada con la concentración conseguida en un reactor adiabático usando catalizadores convencionales, mientras se mantiene una temperatura de salida de 399 °C. Los datos de la columna designada "Técnica anterior" se basan en el documento de Publicación de Solicitud de Patente China CN 1069915C.

<u>Tabla 1</u>			
Caso	Base	Invencción	Técnica anterior
Catalizador	Convencional	NiMo	NiCoMo/TiO <sub>2</sub>
T de entrada en °C	250	100	230
Total máximo de % de olefinas	6,6	120	74
Composición de alimentación (más %)			
Hidrógeno	20	20	20
Metano	50	50	50
Etileno	4,1	75	4,6
Etano	10,9	75	104
Propileno	1,9	3,5	2,2
Propano	5,1	3,5	4,8
Butenos	0,6	1,0	0,6
- Butanos	1,4	1,0	1,4
Pentano +	1,0	1,0	1,0
N <sub>2</sub>	5,0	5,0	5,0

El proceso de acuerdo con la invención opera a temperaturas de entrada considerablemente inferiores que permiten mayores concentraciones máximas de olefinas en el gas de alimentación.

### Ejemplo 2

Se ensayaron los catalizadores KATALCO™ 61-1TS (comparativo) y KATALCO™ 61-2TS, disponibles en Johnson Matthey PLC, en condiciones isotermas usando una alimentación de corriente gaseosa que contenía

un 15 % en volumen total de olefinas (7,5 % en volumen de eteno, 7,5 % en volumen de propeno) y un 20 % en volumen de H<sub>2</sub>. La corriente de gas también contenía 50 ppm en volumen de componentes de azufre (mezcla 8/2/1 de t-butilmercaptano/tiofeno/sulfuro de dimetilo) siendo el resto CH<sub>4</sub>. Estos catalizadores tienen las composiciones habituales (no sulfuradas) que se muestran en la Tabla 2.

5

Ambos catalizadores se ensayaron pasando la corriente de gas a través de un lecho de catalizador en un reactor a escala de laboratorio con una GHSV de 2000 h<sup>-1</sup> y a una presión de 40 barg (4101 kPa (absolutos)). A 120 °C en condiciones isotermas, se consiguieron las tasas de conversión que se muestran en la Tabla 3.

	KATALCO™ 61-1TS	KATALCO™ 61-2TS
NiO (% en peso)	3,5	5,2
MoO <sub>3</sub> (% en peso)	10,5	26,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso)	Resto	Resto

10

Catalizador	% en volumen de conversión de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
KATALCO™ 61-1TS	44,1	22,8
KATALCO™ 61-2TS	72,8	34,9

Se observó que en condiciones isotermas a una temperatura de 120 °C, se inicia fácilmente la conversión de etileno y propileno. KATALCO™ 61-2TS, que tiene un mayor contenido de níquel, tiene una actividad catalítica considerablemente mayor a la temperatura de entrada deseada que el catalizador KATALCO™ 61-1TS, que tiene un contenido de níquel relativamente bajo.

15

Aunque el Ejemplo 2 se basa en un reactor isoterma, este ejemplo demuestra la actividad a baja temperatura del catalizador y proporciona la base cinética para el diseño del reactor adiabático.

20

### Ejemplo 3

El Ejemplo 2 se repitió usando una alimentación de corriente de gas que contenía un 12 % en volumen total de olefinas (proporción 7/11/3 de eteno/propeno/but-1-eno) y un 15 % en volumen de H<sub>2</sub>. La corriente de gas también contenía 100 ppm en volumen de componentes de azufre (75 ppm en volumen en forma de una mezcla 8/2/1 de t-butilmercaptano/tiofeno/sulfuro de dimetilo, 25 ppm en volumen en forma de H<sub>2</sub>S) siendo el resto CH<sub>4</sub>. Los catalizadores se ensayaron pasando la corriente de gas a través de un lecho de catalizador en un reactor a escala de laboratorio con una GHSV de 2000 h<sup>-1</sup> y a una presión de 38 barg (3901 kPa (absolutos)). En condiciones isotermas a diez temperaturas diferentes, se consiguieron las tasas de conversión

25

## ES 2 464 822 T3

que se muestran en la Tabla 4, con respecto al catalizador KATALCO™ 61-1TS, y en la Tabla 5, con respecto al catalizador KATALCO™ 61-21TS.

- 5 Como se puede observar claramente a partir de los resultados, una vez más el catalizador KATALCO™ 61-2TS, que tiene un mayor contenido de níquel, tiene una actividad catalítica considerablemente mayor que el catalizador KATALCO™ 61-1TS, que tiene un contenido de níquel relativamente bajo, a las temperaturas de entrada deseadas y es un catalizador preferente para su uso en proceso de invención. En este caso, se inició una conversión significativa de olefinas a temperaturas en la región de 120 - 160 °C.

10

<u>Tabla 4 - 61-1TS (comparativa)</u>					
Temperatura		% en volumen de conversión de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	
°C	°F				
120	248	10,6	35	48	
140	284	28,7	95	11,5	
160	320	35,9	13,1	124	
180	356	44,4	17,0	13,9	
200	392	62,2	27,1	21,1	
220	428	82,0	47,7	39,2	
240	464	91,6	62,9	53,6	
260	500	95,7	71,9	61,6	
280	536	97,2	82,7	63,8	

<u>Tabla 5 61-2TS</u>					
Temperatura		% en volumen de conversión de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	
°C	°F				
120	248	25,6	28	8,1	
140	284	72,9	20,2	18,0	
160	320	80,8	31,1	23,1	
180	356	88,1	49,9	37,8	
200	392	95,6	69,5	57,4	
220	428	98,6	82,6	73,5	

## ES 2 464 822 T3

240	464	99,6	89,3	82,3
260	500	99,8	90,3	82,6
280	536	99,9	91,1	82,5

### Ejemplo 4

Se empleó una alimentación de corriente de gas que contenía un 10 % en volumen total de olefinas (proporción 7/11/3 de eteno/propeno/but-1-eno) y un 15 % en volumen de H<sub>2</sub>. Esta corriente de gas también contenía 10 ppm en volumen de componentes de azufre (mezcla 8/2/1 de t-butilmercaptano/tiofeno/sulfuro de dimetilo) siendo el resto CH<sub>4</sub>. El catalizador KATALCO™ 61-2TS se ensayó en este caso pasando la corriente de gas anterior a través de un lecho de catalizador en un reactor a escala de laboratorio con una GHSV de 2000 h<sup>-1</sup> y una presión de 38 barg (3901 kPa (absolutos)). En condiciones isoterma a diez temperaturas diferentes, se consiguieron las siguientes tasas de conversión que se muestran en la siguiente tabla con respecto al catalizador KATALCO™ 61-2TS. En este caso, se inició una conversión significativa de olefina a temperaturas en la región de 100 - 140 °C.

Temperatura		% en volumen de conversión de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	% en volumen de conversión de C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
°C	°F			
100	221	41,5	11,7	8,6
120	248	82,4	38,4	23,5
140	284	97,6	70,4	50,1
160	320	99,9	87,9	71,7
180	356	100,0	99,1	97,0
200	392	100,0	100,0	100,0
220	428	100,0	100,0	100,0
240	464	100,0	100,0	100,0
260	500	100,0	100,0	100,0
280	536	100,0	100,0	100,0

Los ejemplos y la descripción de las realizaciones preferentes anteriores se deberían tomar como ilustración, en lugar de como limitación de la presente invención como se define mediante las reivindicaciones. Como se entenderá fácilmente, se pueden utilizar numerosas variaciones y combinaciones de las características expuestas anteriormente sin desviarse de la presente invención como se expone en las reivindicaciones. Tales variaciones no se consideran como una desviación del ánimo y del alcance de la invención, y se pretende que la totalidad de tales variaciones esté incluida dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

Los artículos indefinidos "un", "uno" y "una", como se usan en el presente documento, significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención que se describen en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. El uso de "un", "uno" y "una" no limita el significado de una característica individual a menos que tal límite se indique específicamente. Los artículos definidos "el", "la", "los" y "las" que preceden nombres o frases nominales en singular o en plural indican una característica específica particular o características particulares y pueden tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto que se use. El adjetivo "cualquiera" significa uno, algunos o todos indistintamente de la cantidad.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la hidrogenación de olefinas, comprendiendo dicho proceso:

5

introducir un gas de alimentación que comprende una olefina,  $H_2$ , y al menos un compuesto de azufre a través de un puerto de entrada de un recipiente reactor con una temperatura de entrada de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , en el que el gas de alimentación comprende de un 6 a un 30 % en moles de olefinas, conteniendo dicho recipiente reactor un catalizador metálico sulfurado sobre un soporte que comprende alúmina, comprendiendo dicho catalizador de un 5 % en peso a un 20 % en peso de  $NiO$  y de un 9 % en peso a un 40 % en peso  $MoO_3$  sobre una base no sulfurada;

10

poner en contacto dicha olefina y dicho  $H_2$  con dicho catalizador para hacer reaccionar dicha olefina y dicho  $H_2$  en condiciones de reacción eficaces para producir un hidrocarburo saturado;

15

retirar una mezcla de gases de salida que comprende dicho hidrocarburo saturado de dicho recipiente reactor a través de un puerto de salida con una temperatura de salida de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a  $425\text{ }^\circ\text{C}$ ; y

en el que dicho reactor se opera adiabáticamente.

20

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho al menos un compuesto de azufre comprende un compuesto de azufre orgánico, comprendiendo además dicho proceso poner en contacto dicho compuesto de azufre orgánico y dicho  $H_2$  con dicho catalizador a una temperatura de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $425\text{ }^\circ\text{C}$  formando de ese modo  $H_2S$  a partir de dicho compuesto de azufre orgánico.

25

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho compuesto de azufre orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, sulfuros de dialquilo, disulfuros de dialquilo, especies tiofénicas, y las combinaciones de los mismos.

30

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha mezcla de gases de salida comprende dicho  $H_2S$ .

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además:

35

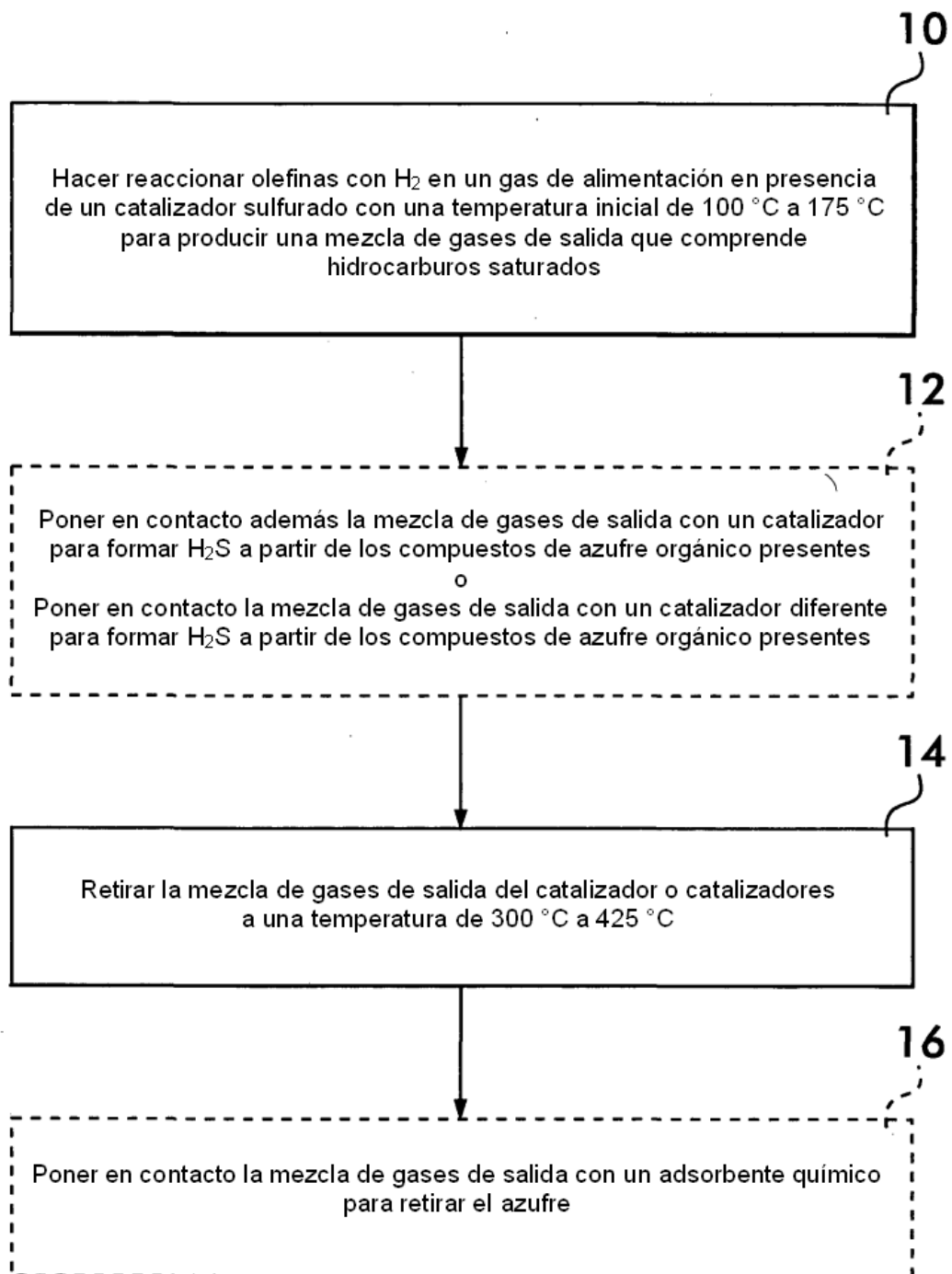
introducir dicha mezcla de gases de salida en un segundo reactor que contiene un adsorbente químico que comprende  $ZnO$ ;

poner en contacto dicha mezcla de gases de salida con dicho adsorbente químico a una temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $425\text{ }^\circ\text{C}$  para retirar azufre de la misma formando de ese modo una mezcla de gases de salida reducida en azufre; y

40

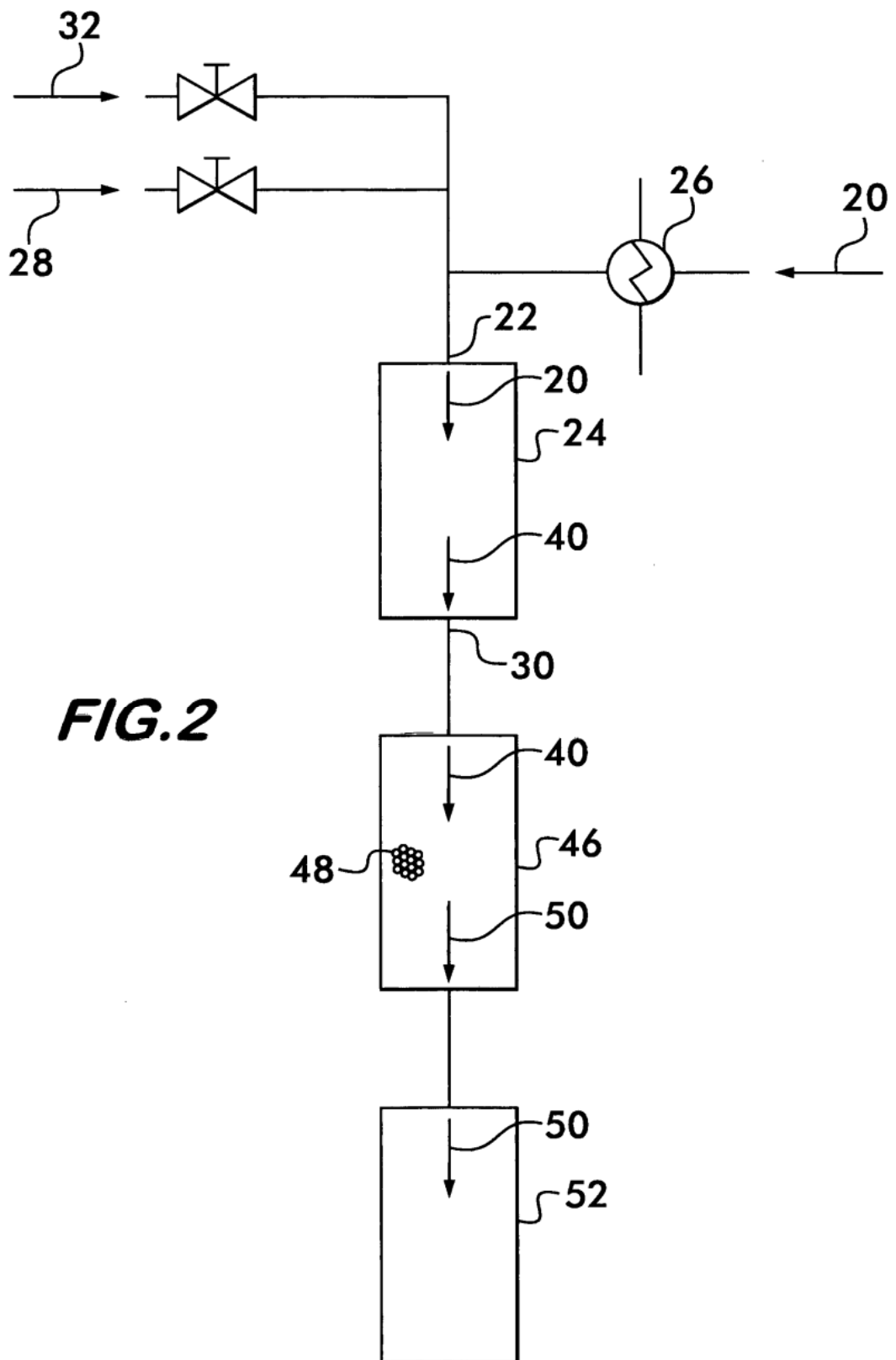
retirar dicha mezcla de gases de salida reducida en azufre de dicho segundo reactor.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador comprende de un 5 a un 6 % en peso de NiO sobre una base no sulfurada.
- 5 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador comprende de un 9 a un 11 % en peso de MoO<sub>3</sub> sobre una base no sulfurada, o en el que dicho catalizador comprende de un 24 a un 26 % en peso de MoO<sub>3</sub> sobre una base no sulfurada.
- 10 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho gas de alimentación se introduce a través del puerto de entrada del recipiente reactor con un caudal que proporciona una velocidad espacial de gas por hora de 400 a 6000 h<sup>-1</sup>.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho gas de alimentación y dicho H<sub>2</sub> se ponen en contacto con dicho catalizador a una presión de 0,6 MPa a 5 MPa.
- 15 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho al menos un compuesto de azufre comprende un compuesto de azufre orgánico, comprendiendo además dicho proceso poner en contacto dicho compuesto de azufre orgánico y dicho H<sub>2</sub> con un catalizador diferente seleccionado entre el grupo que consiste en catalizadores basados en cobalto-molibdeno, níquel molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel tungsteno, níquel-cobalto-molibdeno y las combinaciones de los mismos a una temperatura de 200 °C a 425 °C formando de ese modo H<sub>2</sub>S a partir de dicho al menos un compuesto de azufre orgánico.
- 20 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en su referencia a la reivindicación 2, en el que el proceso se usa en un proceso para preparar un gas de alimentación para reformado de metano con vapor a partir de un gas de alimentación que comprende al menos una olefina, H<sub>2</sub> y al menos un compuesto de azufre orgánico.
- 25 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además poner en contacto dicha mezcla de gases de salida con un segundo catalizador seleccionado entre el grupo que consiste en Ni/Mo y Co/Mo a una temperatura de 200 °C a 425 °C para formar H<sub>2</sub>S a partir de dicho al menos un compuesto de azufre orgánico.
- 30 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho gas de alimentación comprende una cantidad de H<sub>2</sub> para mantener al menos un 2 % en moles de H<sub>2</sub> en dicha mezcla de gases de salida.

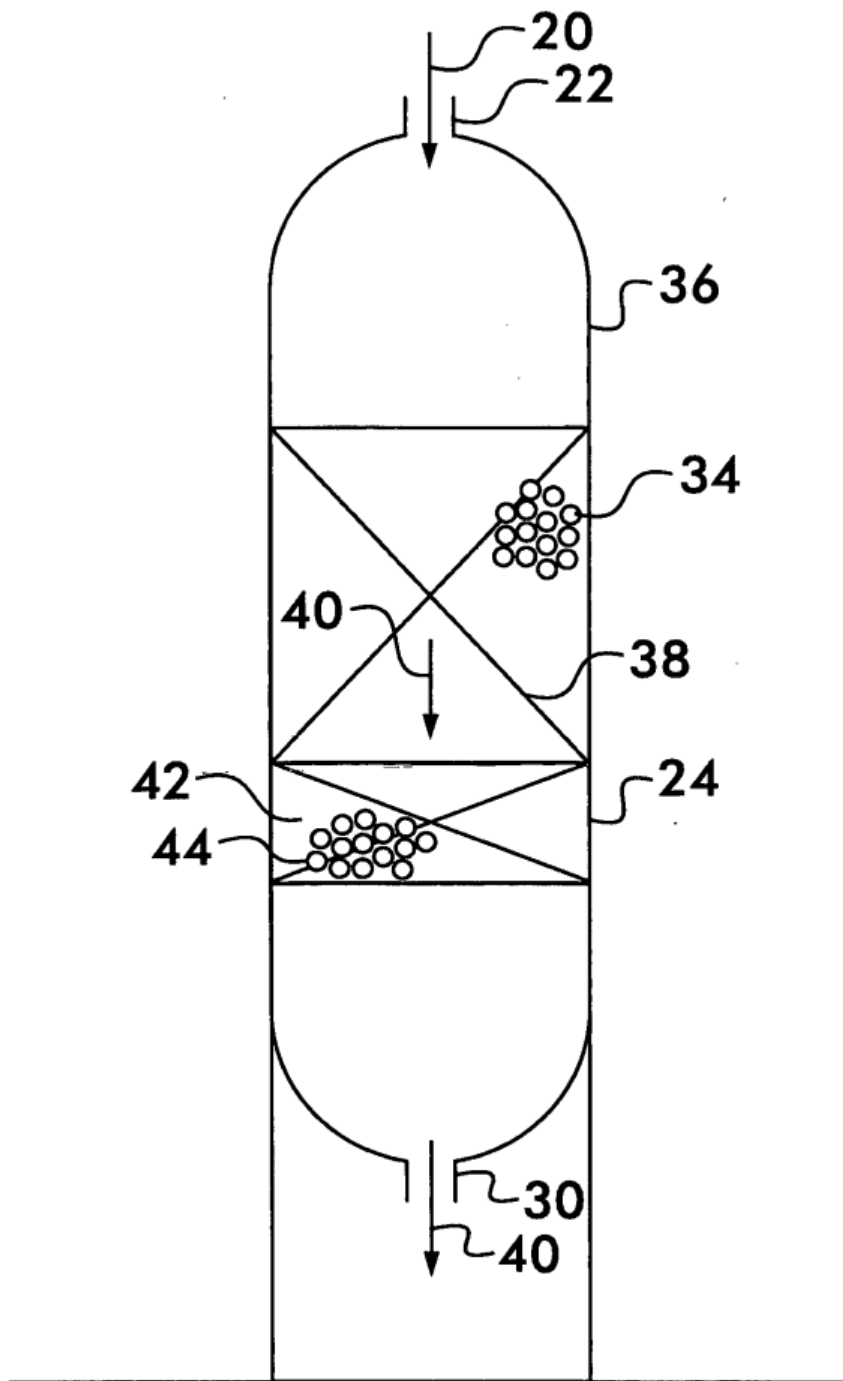


**FIG.1**





**FIG.2**



**FIG.3**