

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 203**

51 Int. Cl.:

C07C 11/02 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2002 E 02741719 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 1401794**

54 Título: **Proceso de isomerización de olefinas**

30 Prioridad:

23.05.2001 US 863973

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

10.07.2014

73 Titular/es:

**LUMMUS TECHNOLOGY INC. (100.0%)
1515 BROAD STREET
BLOOMFIELD NJ 07003-3096, US**

72 Inventor/es:

**GARTSIDE, ROBERT J. y
GREENE, MARVIN I.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 475 203 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 de isomerización de olefinas

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con un proceso de isomerización de olefinas empleando un catalizador de óxido de metal básico y a la composición del catalizador para mejorar su vida activa.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Hay una necesidad creciente para las (alfa) olefinas terminales, tales como 1-buteno o 1-hexeno. La producción comercial de las alfa olefinas se logra usualmente mediante el aislamiento de la alfa olefina a partir de una corriente de hidrocarburos que contiene una concentración relativamente alta del 1-isómero. Por ejemplo, 1-buteno se puede aislar de la ruptura de vapor del producto C₄. Las corrientes de C₄ de ruptura en vapor contienen no sólo la corriente de 1-buteno sino también 2-buteno, isobutileno, butadieno y ambos butanos normales e iso. El 1-buteno es aislado separando primero de butadieno por destilación extractiva o eliminado butadieno por hidrogenación. El isobutileno puede ser eliminado bien sea por reacción (por ejemplo, reacción con metanol para formar MTBE), o por fraccionamiento, con los n-butenos restantes siendo separados por destilación en una corriente superior de 1-buteno y un producto de fondo de 2-buteno. Un método de producción alterna para las alfa olefinas involucra la dimerización de etileno para formar 1-buteno o la trimerización de etileno para formar 1-hexeno. Otros métodos incluyen la adsorción de tamiz molecular de las olefinas lineales (utilizado para concentraciones bajas)

20 Otro proceso para proveer alfa olefinas es de isomerización catalítica de olefinas internas, lo que logra el desplazamiento del enlace doble en una molécula de olefina a partir de, por ejemplo, una posición interna (2-buteno) a una posición terminal (1-buteno). Las temperaturas altas favorecen la isomerización de olefina interna a la alfa olefina. Sin embargo, la temperatura alta tiende a causar la coquización del catalizador lo que acorta la vida del catalizador. La duración de la actividad del catalizador es un factor significativo con respecto a la viabilidad económica de un proceso. Cuanto más frecuentemente tenga que ser interrumpido un proceso para la regeneración de catalizador, más costoso se vuelve el proceso. Por lo tanto, un método para mantener la actividad del catalizador al máximo durante un período de tiempo más largo a alta temperatura es una ventaja significativa para la isomerización de olefinas.

30 La US-A-2 361 613 divulga un proceso para la isomerización catalítica de hidrocarburos olefínicos, incluyendo un catalizador y un proceso para la isomerización de olefinas normales en mezclas de hidrocarburos a temperaturas moderadamente elevadas. Más específicamente, este documento divulga la conversión de buteno-1 a buteno-2. De acuerdo con este proceso, el dióxido de carbono y el agua se eliminan de un catalizador de óxido de magnesio, con lo cual estos gases pueden ser tolerados cuando se emplean altas temperaturas para la conversión, es decir, para la conversión de 2-buteno a 1-buteno.

Resumen de la invención

35 Se provee aquí un procedimiento de isomerización de doble enlace de olefinas para la conversión de compuestos olefínicos internos a compuestos olefínicos terminales, el cual comprende poner en contacto una corriente de alimentación de fluido que contiene una olefina con un catalizador de óxido de magnesio activado bajo condiciones de isomerización de olefinas, el catalizador activado tiene una actividad inicial para isomerización de olefina y que contiene una cantidad de impurezas que afectan la actividad que es, o contiene, azufre, fósforo, al menos un metal de transición o una combinación de los mismos y que no excede aquella cantidad que resultará en una reducción de la actividad catalítica de la actividad catalizadora inicial a una rata de 0.075 por ciento de conversión pérdida/h, medida por la conversión de isomerización de 1-buteno a 2-buteno bajo las condiciones de isomerización de olefinas que incluyen una temperatura de al menos 250°C.

45 La invención provee aquí ventajosamente un catalizador de isomerización de óxido de magnesio que posee un período extendido de actividad del catalizador a temperaturas de isomerización relativamente altas. El proceso de isomerización se utiliza ventajosamente para la isomerización de olefinas internas tales como 2-buteno o 2-hexeno a olefinas terminales, tales como 1-buteno o 1-hexeno.

Breve descripción de los dibujos

Se describen aquí diversas realizaciones de la invención con referencia a los dibujos en donde:

50 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de un método para el tratamiento de una mezcla de compuestos C₄ a partir de una ruptura;

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático del proceso de isomerización de olefinas de la presente invención;

Las figuras. 3 y 4 son gráficos que ilustran la conversión de isomerización de olefinas 1-buteno vs. el tiempo logrado por el catalizador de óxido de magnesio de la presente invención; y,

5 Las figuras. 5 y 6 son gráficos que ilustran la conversión de isomerización de olefinas de 1-buteno vs. el tiempo logrado por el catalizador de óxido de magnesio convencional.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

10 Aquí el método de isomerización de olefinas está dirigido a la conversión de compuestos olefínicos internamente a compuestos olefínicos terminales. Mientras que el método es descrito a continuación en particular con referencia a la conversión de 2-buteno a 1-buteno, la conversión de cualquier compuesto olefínico internamente al isómero olefínico terminal se incluye dentro del alcance de la invención. Así, por ejemplo, también se contemplan la conversión de 2-penteno a 1-penteno, 2-hexeno o 3-hexeno a 1-hexeno, 2-hepteno o 3-hepteno a 1-hepteno, y similares.

En una planta de olefinas típica, hidrocarburos saturados se convierten en una mezcla de olefinas por un proceso de craqueo tales como ruptura térmica, ruptura en vapor, ruptura catalítica de fluido y similares.

15 El efluente resultante de la reacción de ruptura es separada en fracciones de número de carbonos utilizando una serie de columnas de destilación y de intercambio de calor refrigerado. En una secuencia, un desmetanizador se utiliza para la eliminación de metano y el hidrógeno seguido por un desetanizador para la eliminación de etano, etileno, y C₂ acetileno. Los fondos de esta torre desetanizadora consisten de una mezcla de compuestos que varían en número de carbono de C₃ a C₆. Esta mezcla se separa en diferentes números de carbono, típicamente por fraccionamiento.

20 El corte de C₃, primariamente propileno, es eliminado como producto y se utiliza por último para la producción de polipropileno o como materia prima para la síntesis de cumeno u óxido de propileno o de acrilonitrilo o de otros intermediarios químicos importantes. Las impurezas metil acetileno y propadieno (MAPD) deben ser eliminadas bien sea por fraccionamiento o hidrogenación. Se prefiere la hidrogenación, ya que algunos de estos compuestos C₃ altamente insaturados terminan como propileno incrementando así el rendimiento.

25 El corte de C₄ que consiste de acetilenos C₄, butadieno, butenos iso y normales, y butano iso y normal se puede procesar en muchas maneras. Un corte de C₄ de ruptura en vapor típico contiene componentes como se define en la Tabla 1. La Tabla 1 se da solamente para propósitos de ejemplificación. Los porcentajes de los componentes de corrientes de C₄ pueden estar fuera de los rangos dados en la Tabla 1.

TABLA 1

C ₄ acetilenos	traza
butadieno	30-40 porcentaje en peso
1-buteno	10-20 porcentaje en peso
2-buteno	5-15 porcentaje en peso
isobuteno	20-40 porcentaje en peso
buteno iso & normal	5-15 porcentaje en peso

30 En un método preferido el procesamiento de la corriente de C₄ se ilustra esquemáticamente en la figura 1. Una corriente 10 que contiene una mezcla de componentes C₄ se envía a una unidad de destilación/hidrogenación catalítica 11 para la hidrogenación de los C₄-acetilenos y el butadieno para 1-buteno y 2-buteno. La hidrogenación se puede realizar de una manera convencional en un lecho fijo o alternativamente en una unidad de destilación catalítica. La unidad de hidrogenación catalítica 11 puede emplear cualquier catalizador de hidrogenación adecuado, tal como, por ejemplo, paladio sobre alúmina, en un lecho empacado. El hidrógeno se puede agregar a un nivel que representa 1.0 a 1.5 veces el hidrógeno requerido para hidrogenar los dienos y acetilenos a olefinas. Las condiciones son variables dependiendo del diseño del reactor. Si, por ejemplo, la unidad de hidrogenación catalítica 11 es operada como una unidad de destilación catalítica, la temperatura y la presión son consistentes con las condiciones de fraccionamiento. La fracción de C₄ 12 producida por la unidad de hidrogenación catalítica 11 contiene principalmente 1-buteno, 2-buteno, isobuteno y una pequeña cantidad de otros componentes, tales como butanos normales e iso.

45 Bajo tales condiciones de hidrogenación, también se presentan reacciones de hidroisomerización. Cantidades significativas de 2-buteno se forman por la hidroisomerización de 1-buteno, que es producida por la hidrogenación de butadieno.

La fracción 12, que ahora contiene sólo olefinas y parafinas, se procesa para la eliminación de la fracción de isobutileno en la unidad 13. Hay un número de procesos que van a lograr esto.

5 En un método preferido, el isobuteno es eliminado por destilación catalítica que combina la hidroisomerización y el superfraccionamiento en la unidad 13. La hidroisomerización convierte 1-buteno a 2-buteno, y el superfraccionamiento elimina el isobuteno en la corriente 14, dejando una corriente de 2-buteno relativamente puro 15 que contiene algo de n-butano. La ventaja en convertir el 1-buteno a 2-buteno en este sistema es que el punto de ebullición del 2-buteno (1°C para el isómero trans, 4°C para el isómero cis) está más lejos del punto de ebullición del isobutileno (-7°C) que el del 1-buteno (-6°C), haciendo así la eliminación de isobuteno por superfraccionamiento más fácil y menos costoso y evitando la pérdida por encima de 1-buteno con el isobutileno. La corriente de 2-buteno 10 relativamente puro 15 se utiliza como una corriente de alimentación F para el proceso de isomerización de olefinas descrita a continuación.

Alternativamente, la unidad 13 (eliminación de isobutileno) podría ser una unidad de MTBE donde se elimina isobutileno mediante la reacción con metanol para formar MTBE. Las olefinas normales restantes (corriente 15) consistentes en 1 y 2-butenos, están relativamente intactas en esta reacción.

15 Haciendo referencia ahora a la figura. 2, se ilustra la isomerización de una alimentación F que contiene primariamente 2-buteno por el sistema 20. La alimentación F se mezcla con una corriente de reciclaje de 2-buteno R y se envía a un primer intercambiador de calor 21 en donde se recupera calor de la corriente efluente 24 del reactor de isomerización 23. La alimentación F luego es entonces enviada a un calentador 22 que eleva la temperatura de la corriente de alimentación a una temperatura de isomerización de por lo menos aproximadamente 250°C, 20 preferiblemente de aproximadamente 300 C° a aproximadamente 600C, más preferiblemente de aproximadamente 340°C a aproximadamente 500°C. Entonces la alimentación F entra en el reactor de isomerización 23 donde se pone en contacto con un catalizador de isomerización, tal como se describe a continuación, a la temperatura de isomerización. La presión de reacción no es de importancia crítica y puede variar desde subatmosférica a más de 2.75 MPa (400 psig). El reactor 23 puede ser cualquier reactor adecuado para la isomerización tales como flujo axial, 25 de flujo radial o de flujo paralelo. El catalizador puede estar en la forma de partículas tales como polvo, pellas, material extrudido, etc.

Como se estableció anteriormente, temperaturas más altas desplazan el equilibrio de reacción para favorecer la producción de 1-buteno. A las temperaturas de isomerización indicadas anteriormente, es factible lograr una conversión de 2-buteno de 20 por ciento a 30 por ciento a 1-buteno.

30 Para la recuperación de calor, el efluente 24 se hace pasar a través del intercambiador de calor 21, y se envía entonces a un fraccionador 25 para la separación de los isómeros 1-buteno y 2-buteno. El condensador 26 recicla 1-buteno para reflujo. Una corriente de 1-buteno relativamente puro se extrae como producto superior P. Se produce una fracción de fondos B que contiene sin reaccionar 2-buteno y butanos. Una porción de los fondos rico en 2-buteno se envía a través de la corriente de reciclaje R de vuelta a la alimentación F. Una pequeña porción de los 35 fondos se escapa en la corriente 28. Dado que la alimentación F contiene algunos butanos, que están sin reaccionar y están separados con los fondos del fraccionador, los butanos se acumularían a través del reciclaje, desperdiciando así energía si los fondos no escapan. Un experto en la técnica podría ajustar la cantidad de fondos que se escapan en la corriente 28 y reciclados a través de la corriente R para lograr la operación más económica del sistema 20.

40 Catalizadores de isomerización útiles incluyen óxido de magnesio. El óxido de calcio, óxido de bario, y el óxido de litio se pueden utilizar en combinación con el óxido de magnesio. Otros óxidos tales como el óxido de sodio o el óxido de potasio se pueden incorporar en el catalizador como promotor. El catalizador para su uso en el método de isomerización descrito aquí es el óxido de magnesio (MgO) y la invención se describirá en los términos de óxido de magnesio. El catalizador de óxido de magnesio puede estar en forma de polvo, pellas, extruidos, y similares.

45 Uno de los problemas asociados con óxido de magnesio y otros catalizadores de óxidos básicos es la brevedad de la duración de su actividad catalítica bajo condiciones de isomerización favorables de alta temperatura para formar la alfa olefina. El catalizador de óxido de magnesio convencional (u otro óxido de metal básico) experimenta una caída rápida de la actividad del catalizador después de aproximadamente 20 a 40 horas de operación en corriente. Las 50 ratas de desactivación según lo medido por la pérdida de conversión de 1-buteno a 2-buteno son aproximadamente la conversión del 0.3 por ciento pérdida/hora o superior. Tal pérdida rápida de la actividad inicial bien sea como un catalizador fresco o catalizador regenerado hace que el proceso sea económicamente menos factible e inhibe el uso más amplio de óxido de magnesio como un catalizador de isomerización.

Típicamente, el catalizador es tratado en gas inerte seco para eliminar el agua residual y el dióxido de carbono antes de su uso en la reacción de isomerización. El agua y el dióxido de carbono generalmente están enlazados 55 químicamente al óxido de magnesio en la forma de hidróxido de magnesio y carbonato de magnesio. Aunque no se desea estar ligado por ninguna explicación, se cree que estos compuestos actúan como sitios ácidos que promueven las reacciones de contaminación que limitan el ciclo de vida sobre corriente del sistema.

Una característica significativa del catalizador de óxido básico utilizado en el presente método es su pureza. Ciertas impurezas afectan adversamente a la actividad del catalizador de óxido de metal básico. Impurezas que afectan la actividad tales como azufre o fósforo (por lo general en la forma de compuestos tales como sulfuro, sulfatos, fosfatos, y similares) pueden formar óxidos altamente ácidos que conducen a reacciones de ruptura indeseables que contaminan el catalizador y limitan el ciclo de vida en condiciones de isomerización deseables. Del mismo modo, se cree que las impurezas que afectan la actividad, tales como los metales de transición (por ejemplo, hierro, cromo, cobalto y níquel en sus formas de óxido) para actuar como catalizadores para diversas reacciones de ruptura y deshidrogenación que conducen a la formación de coque y también limitan el ciclo de vida del catalizador en condiciones de isomerización deseables. La cantidad de impureza que afecta a la actividad debe ser tan pequeña como sea posible. La cantidad de impureza que afecta a la actividad en el catalizador no excede aquella cantidad que resultaría en una reducción de la actividad del catalizador a una tasa de no más de aproximadamente 0.075 por ciento de pérdida de conversión/hora, medida por la isomerización de 1-buteno a 2-buteno, el catalizador preferiblemente no tiene más de aproximadamente 0.050 por ciento de pérdida de conversión/hora, y más preferiblemente de no más de aproximadamente 0.035 por ciento de pérdida de conversión/hora. El 0.075% de pérdida de conversión/hora se traduce en un equivalente de una longitud de ciclo de 1 semana definido por un aproximado de pérdida del 15 por ciento en conversión de 1-buteno durante el período de tiempo.

Por consiguiente, el catalizador de óxido de metal básico de la presente invención contiene, en partes en peso, no más de aproximadamente 2000 ppm de azufre y/o fósforo, y no más de aproximadamente 500 ppm de metal de transición, preferiblemente no más de aproximadamente 1000 ppm de azufre y/o fósforo y no más de aproximadamente 400 ppm de metal de transición, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 75 ppm de azufre y/o fósforo y no más de aproximadamente 330 ppm de metales de transición.

Mientras que el efecto adverso sobre la vida del catalizador causada por el agua y el dióxido de carbono puede ser revertido bajo temperaturas de activación o regeneración, los sitios ácidos causados por el azufre, fósforo, o metales de transición no se eliminan fácilmente. Por consiguiente, es importante que el óxido de metal básico inicialmente sea de alta pureza. Los óxidos de metal básicos de alta pureza pueden ser preparados por un experto en la técnica o pueden ser obtenidos comercialmente.

La Tabla 2 a continuación muestra una comparación de los niveles de impureza de un catalizador de óxido de magnesio de alta pureza preferido y un catalizador de óxido de magnesio convencional.

TABLA 2

	MgO de alta pureza	MgO de grado convencional
Impureza	Nivel de impureza (ppm)	Nivel de impureza (ppm)
Hierro	330	692
Azufre	74	2335
Calco	4100	3522
Sodio	2250	2250

Antes de su uso inicial en una reacción de isomerización de olefinas el óxido de magnesio (u otro catalizador de óxido de metal básico) se calienta en una atmósfera inerte seca a temperatura suficientemente alta para eliminar sustancialmente todas las cantidades que afectan la actividad de agua y dióxido de carbono. Un tratamiento de activación inicial adecuado del catalizador de óxido de magnesio se puede realizar en uno o más etapas. Preferiblemente, se emplea un proceso de dos etapas en donde el catalizador de óxido de magnesio se precalienta primero durante al menos aproximadamente 15 horas a una temperatura de menos 350°C en una atmósfera inerte seca tal como una primera etapa de secado. Más particularmente, un flujo de gas inerte puro seco tal como nitrógeno se hace pasar a través de un lecho de catalizador de óxido de magnesio a una temperatura de al menos aproximadamente 350°C durante al menos aproximadamente 15 horas mientras que el efluente es monitorizado para la liberación de agua y dióxido de carbono. La concentración de agua efluente disminuye a menos de 1 ppm.

En una segunda etapa preferida, el catalizador se activa por contacto con un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) a aproximadamente al menos 500°C, preferiblemente al menos aproximadamente a 550°C durante al menos aproximadamente 6 horas. Esto elimina aún más CO₂ y H₂O.

Mientras que el método de tratamiento inicial descrito anteriormente mejora el rendimiento del catalizador que permite la operación de la isomerización durante un período de más de 150 horas, el proceso de isomerización de olefinas se debe ciclar para permitir la regeneración del catalizador para eliminar los depósitos de coque. El beneficio del secado logrado por el método de tratamiento establecido anteriormente se pierde en el segundo ciclo, cuando se emplean procedimientos de regeneración estándar.

El método de regeneración en la presente memoria restaura el catalizador a sustancialmente su condición fresco inicial e incluye una etapa de eliminación de coque, preferiblemente seguido de una etapa de reactivación del catalizador de alta temperatura.

5 La etapa de eliminación de coque elimina sustancialmente por completo todas las actividades que afectan las cantidades de coque. En el proceso de eliminación del coque sin embargo, el agua y el dióxido de carbono, que son ambos productos de la combustión, se depositan sobre la superficie del catalizador. La etapa de reactivación de alta temperatura elimina sustancialmente cualquier traza restante de agua y/o dióxido de carbono capaz de afectar la actividad del catalizador para la extensión adicional de la vida del catalizador y restaura el catalizador sustancialmente a su nivel inicial de actividad. Más particularmente, el paso de eliminación de coque incluye poner en contacto el catalizador con una atmósfera de flujo que contiene un gas inerte seco (por ejemplo, nitrógeno) y un agente oxidante (por ejemplo, oxígeno) a una temperatura de regeneración final de al menos aproximadamente 500°C durante al menos aproximadamente 18 horas para eliminar sustancialmente por completo todo el coque del catalizador. La regeneración procede en las etapas de incremento gradual de temperatura y concentración de oxígeno tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 4,217,244. En la etapa final, el catalizador está expuesto a altos niveles de oxígeno. El aire puro, seco con al menos aproximadamente 20 por ciento en volumen de oxígeno se usa preferiblemente como la atmósfera de flujo. Después de la etapa de oxidación, el catalizador es expuesto al procedimiento para la reactivación tal como se utiliza antes de la operación inicial. Se utiliza un secado de nitrógeno en dos etapas para eliminar los productos de combustión.

20 Se divulga y se describe en la Publicación de Patente de los Estados Unidos No. 2003/0004385 A1 Un método de activación preferido para el catalizador de isomerización de olefinas, presentada concurrentemente con la presente.

Varios aspectos de la invención son ilustrados mediante los Ejemplos y se dan a continuación los Ejemplos Comparativos:

Ejemplo 1

25 Fue provista una muestra de óxido de magnesio de alta pureza (en lo sucesivo designado como la Muestra A), conteniendo la muestra 330 ppm de hierro, 74 ppm de azufre, 4100 ppm de calcio y menos de 250 ppm de sodio.

30 La muestra A fue tratada de acuerdo con los procedimientos de secado iniciales referenciados anteriormente. A continuación, la muestra A se operó entonces en condiciones de isomerización de 1-buteno y fue convertido en coque hasta que sustancialmente se perdió toda la actividad del catalizador. Después de un flujo de nitrógeno, la muestra se expuso a un procedimiento de regeneración que consiste en un incremento programado en la temperatura y la concentración de oxígeno con una etapa final de exposición a nitrógeno que contiene 21 por ciento de oxígeno durante 18 horas a 500°C. Después de esto, se realizó una etapa de reactivación de alta temperatura en la muestra mediante la exposición de la muestra a nitrógeno seco a 550°C. La muestra se trató con nitrógeno que contenía aproximadamente 10 ppm de oxígeno.

35 La muestra A se probó entonces individualmente en una isomerización de 1-buteno a 2-buteno para la actividad del catalizador. La reacción de isomerización se llevó a cabo a 3.10 MPa (450 psig), 268°C (515°F) y 27 WHSV. La corriente de alimentación incluyó diluyente al 65 por ciento. La actividad del catalizador se midió en términos de la conversión de 1-buteno en por ciento molar.

Los resultados de esta prueba se tabulan en la Tabla 3 y se ilustran gráficamente en la figura. 3. Como se puede ver la rata de desactivación general de la muestra A fue del 0.033 por ciento de pérdida de conversión por hora.

Ejemplo 2

Fue provista una muestra de óxido de magnesio de alta pureza (en lo sucesivo designada como Muestra B), conteniendo la muestra 330 ppm de hierro, 74 ppm de azufre, 4100 ppm de calcio y menos de 250 ppm de sodio.

La muestra B se trató de acuerdo con los mismos procedimientos que se exponen anteriormente en el Ejemplo 1.

45 La muestra B se probó entonces individualmente en una isomerización de 1-buteno para la actividad del catalizador. La reacción de isomerización se llevó a cabo a 3.10 MPa (450 psig), 271°C (520°F) y 26.6 WHSV. La corriente de alimentación incluyó diluyente al 65 por ciento. La actividad del catalizador se midió en términos de la conversión de 1-buteno en por ciento molar

Los resultados de esta prueba se tabulan en la Tabla 3 y se ilustran gráficamente en la figura. 4. Como se puede ver la rata de desactivación general de la muestra B fue 0.027 por ciento de pérdida de conversión por hora.

Ejemplo Comparativo 1

ES 2 475 203 T3

Fue provista una muestra de óxido de magnesio de grado convencional (en lo sucesivo designada como Muestra C), la muestra que contiene 692 ppm de hierro, 2.335 ppm de azufre, 3522 ppm de calcio y menos de 250 ppm de sodio.

La muestra C se trató de acuerdo con los mismos procedimientos como se expone anteriormente en el Ejemplo 1.

- 5 La muestra C fue entonces probada individualmente en una isomerización de 1-buteno para la actividad del catalizador. La reacción de isomerización se llevó a cabo a 3.10 MPa (450 psig), 270°C (519°F) y 27 WHSV. La corriente de alimentación incluyó diluyente al 65 por ciento. La actividad del catalizador se midió en términos de la conversión de 1-buteno en por ciento molar.

- 10 Los resultados de esta prueba se tabulan en la Tabla 3 y se ilustran gráficamente en la figura. 5. Como se puede ver la rata de desactivación general de la muestra C fue 0.281 por ciento de pérdida de conversión por hora.

Ejemplo Comparativo 2

Fue provista una muestra de óxido de magnesio de grado convencional (en lo sucesivo designado como la Muestra D), la muestra que contiene 692 ppm de hierro, 2335 ppm de azufre, 3522 ppm de calcio y menos de 250 ppm de sodio.

- 15 La muestra D se trató de acuerdo con los mismos procedimientos como se expone anteriormente en el Ejemplo 1.

La muestra D fue entonces probada individualmente en una isomerización de 1-buteno para la actividad del catalizador. La reacción de isomerización se llevó a cabo a 524 Pag (76 psig), 269°C (517°F) y 9 WHSV. La corriente de alimentación incluyó diluyente al 65 por ciento. La actividad del catalizador se midió en términos de la conversión de 1-buteno en por ciento molar.

- 20 Los resultados de esta prueba se tabulan en la Tabla 3 y se ilustran gráficamente en la figura. 6. Como se puede ver la rata de desactivación general de la muestra D fue de 0.373 por ciento de pérdida de conversión por hora. El incremento de la cantidad de catalizador por un factor de 3 (es decir, una WHSV de 9 como opuesta a una WHSV de 27) no cambiaron materialmente la rata de pérdida de conversión para el sistema completo.

- 25 Estos resultados muestran que los catalizadores de olefina óxido de magnesio de grado convencional experimentan una pérdida de actividad de conversión de olefina que es aproximadamente 10 veces mayor que los catalizadores de óxido de magnesio de alta pureza de la presente invención bajo condiciones de isomerización de olefinas deseables. Además, el catalizador de alta pureza exhibió una conversión inicial superior a 2-buteno.

TABLA 3

Muestra	A - MgO de alta pureza	B - MgO de alta pureza MgO	C - MgO Comercial	D - MgO Comercial
Conversión de 1-C ₄ Inicial, % mol	83.1	82.4	80.4	77.0
Conversión de 1-C ₄ Final	80.5% / 80	78.0% / 148	70.0 / 40	53.5 / 72
Rata de % de pérdida de conversión /hora	0.033	0.027	0.281	0.373
Presión	(450 psig) 3.10 MPag	(450 psig) 3.10 MPag	(450 prig) 3.10 MPag	(76 psig) 524 Pag
Temperatura	(515° F) 268°C	(520° F) 271°C	(519° F) 270°C	(517° F) 269°C
WHSV, lb/lb/hr	27	26.6	27	9

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de isomerización de doble enlace de olefinas para la conversión de compuestos olefínicos internos a compuestos olefínicos terminales, que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de fluido que contiene una olefina con un catalizador de óxido de magnesio activado bajo condiciones de isomerización de olefinas, el catalizador activado que tiene una actividad inicial para isomerización de olefinas y que contiene una cantidad de impureza que afecta la actividad que es, o contiene, azufre, fósforo, al menos un metal de transición o una combinación de los mismos y que no excede la cantidad que resultará en una reducción de la actividad del catalizador de la actividad del catalizador inicial por 0.075 por ciento de pérdida de conversión por hora, medida por la isomerización de 1-buteno a 2-buteno bajo las condiciones de isomerización de olefinas que incluyen una temperatura de al menos 250°C.
2. El proceso de isomerización de olefina de la reivindicación 1, en donde:
- (i) el catalizador contiene no más de 2000 ppm de azufre y/o fósforo y no más de 500 ppm de uno o más metales de transición; o
- (ii) el catalizador contiene no más de 1000 ppm de azufre y/o fósforo y no más de 400 ppm de uno o más metales de transición; o
- (iii) el catalizador contiene no más de 75 ppm de azufre y/o fósforo y no más de 330 ppm de uno o más metales de transición; o
- (iv) las condiciones de isomerización de olefina incluyen una temperatura de al menos 300°C; o
- (v) las condiciones de isomerización de olefina incluyen una temperatura de 340°C a 500°C.
3. El proceso de isomerización de olefina de la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un metal de transición es hierro, cromo, cobalto, níquel, o una combinación de los mismos.
4. El proceso de isomerización de olefina de la reivindicación 2, parte (iv), o la reivindicación 3, en donde
- (a) la olefina que posee un enlace interno comprende 2-hexeno y/o 3-hexeno y la olefina terminal correspondiente es 1-hexeno; o
- (b) la olefina que posee un doble enlace interno es 2-buteno y la olefina terminal correspondiente es 1-buteno.
5. El proceso de isomerización de olefina de la reivindicación 4, parte (a), en donde la conversión de 2-buteno a 1-buteno es de 20 por ciento a 30 por ciento.
6. Un proceso para la isomerización de una olefina C₄ derivada de una corriente de C₄ mezclada, que comprende las etapas de:
- a) proveer una corriente de C₄ que contiene butadieno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno y;
- b) hidrogenar selectivamente la corriente de C₄ en la presencia de un catalizador de hidrogenación e hidrógeno mediante el cual el butadieno se hidrogena selectivamente;
- c) simultáneamente la hidroisomerización y el fraccionamiento de la alimentación para convertir 1-buteno a 2-buteno y para eliminar el isobutileno por fraccionamiento; y
- d) poner en contacto la corriente de C₄ con un catalizador de óxido de magnesio activado bajo condiciones de isomerización de olefina, el catalizador activado que tiene una actividad inicial para la isomerización de olefinas para convertir 2-buteno a 1-buteno y que contiene una cantidad de impureza que afecta la actividad que es, o contiene, azufre, fósforo, al menos un metal de transición o una combinación de los mismos y que no excede la cantidad que resultará en una reducción de la actividad del catalizador de la actividad del catalizador inicial por el 0,075 por ciento de pérdida de conversión por hora, medido por la isomerización de 1-buteno a 2-buteno bajo las condiciones de isomerización de olefina que incluyen una temperatura de al menos 250 ° C.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde:
- (i) el catalizador de óxido de magnesio contiene no más de 2000 ppm de azufre y/o fósforo y no más de 500 ppm de uno o más metales de transición; o
- (ii) el catalizador de óxido de magnesio contiene no más de 1000 ppm de azufre y/o fósforo y no más de 400 ppm de uno o más metales de transición; o

(iii) el catalizador de óxido de magnesio contiene no más de 75 ppm de azufre y/o fósforo y no más de 330 ppm de uno o más metales de transición.

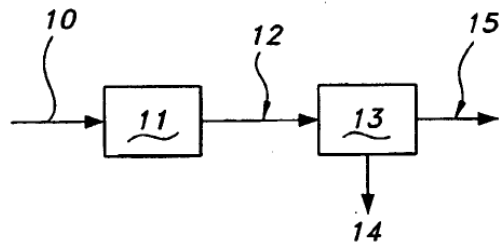


FIG 1

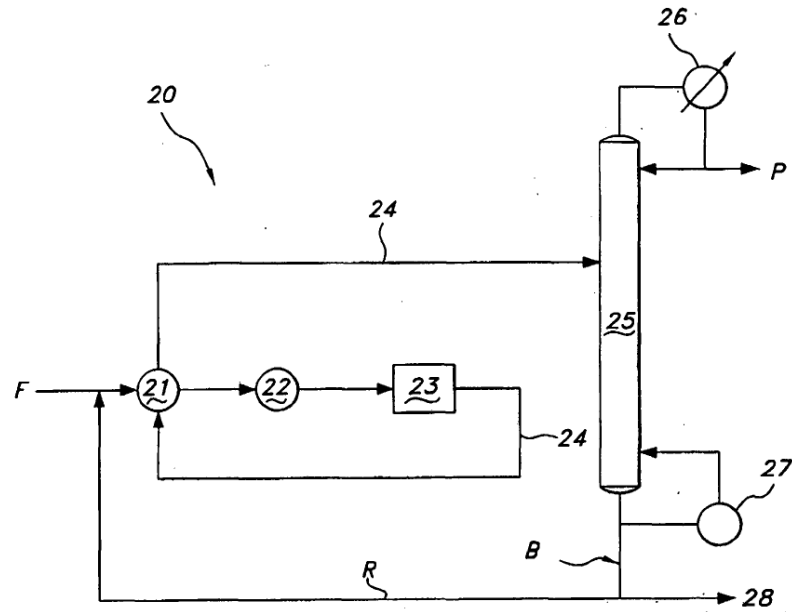


FIG 2

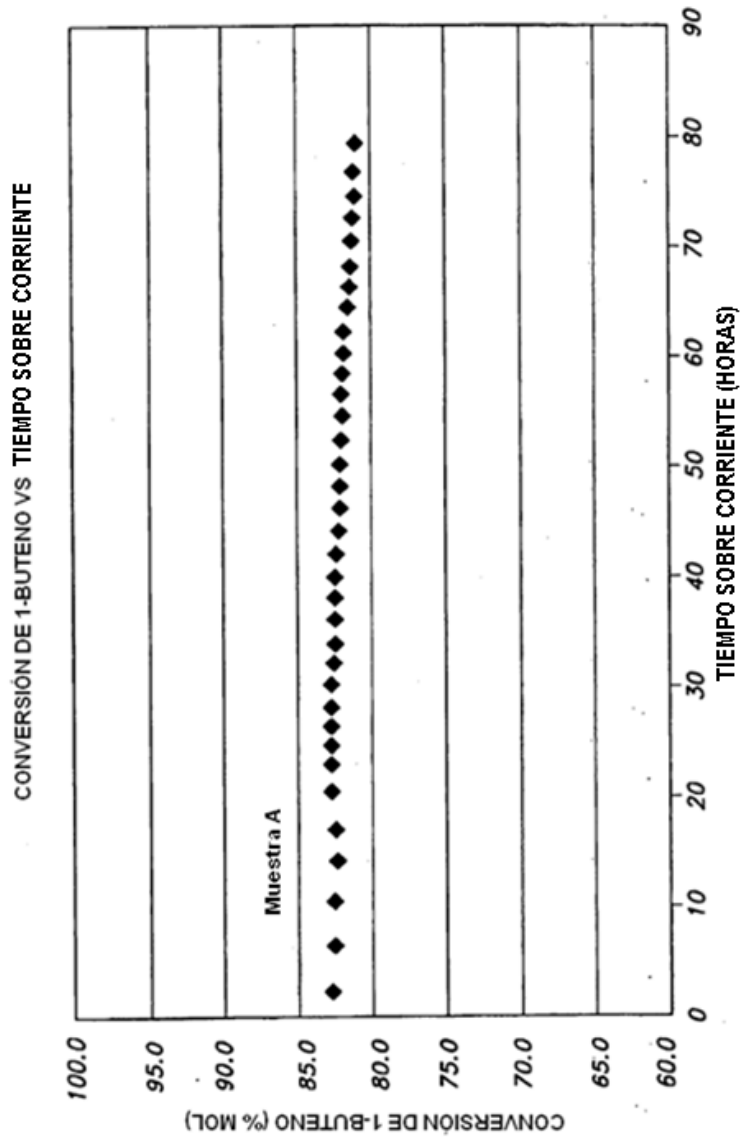


FIG 3

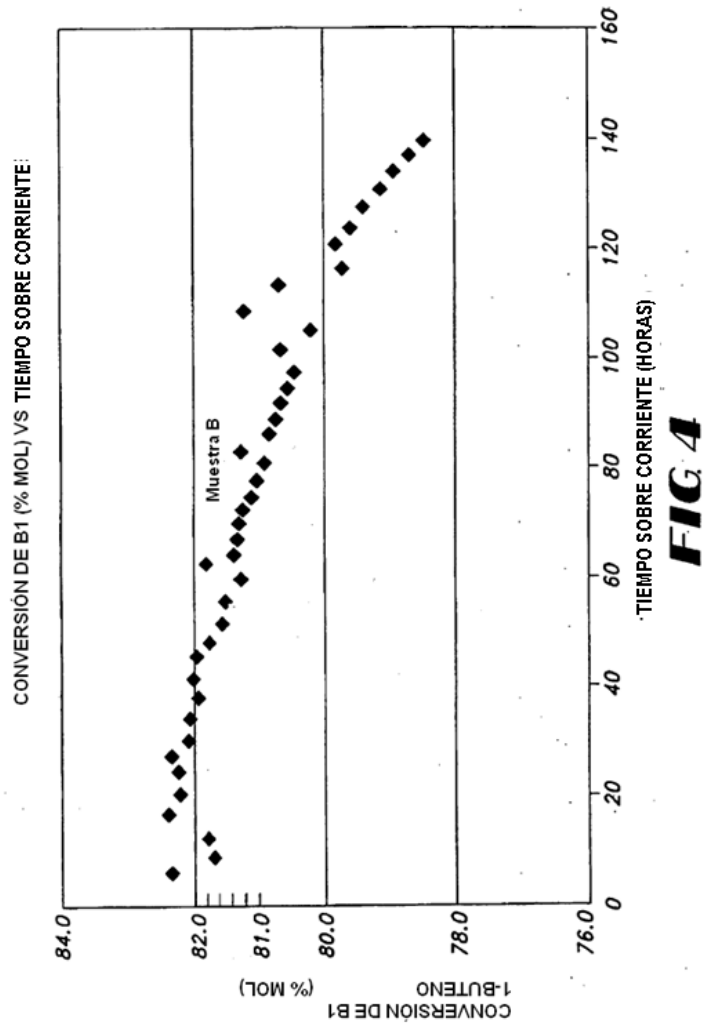


FIG 4

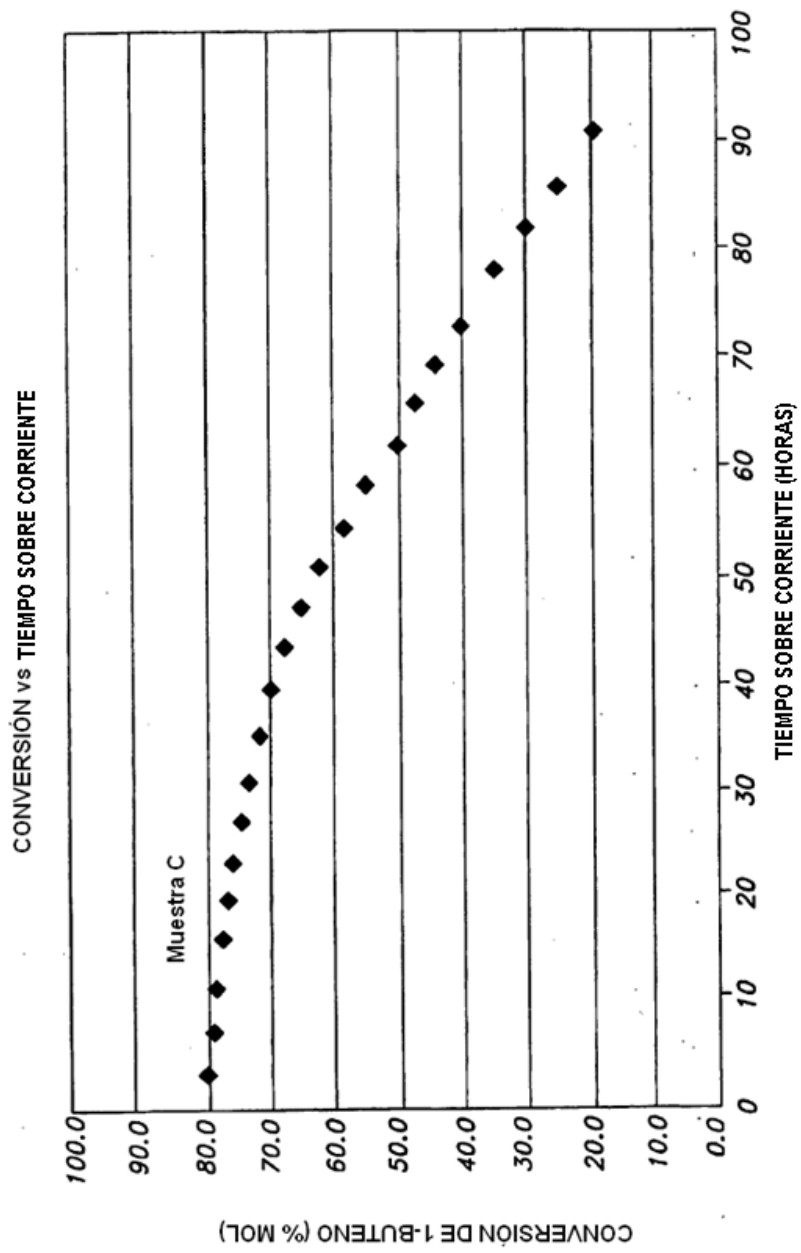


FIG 5

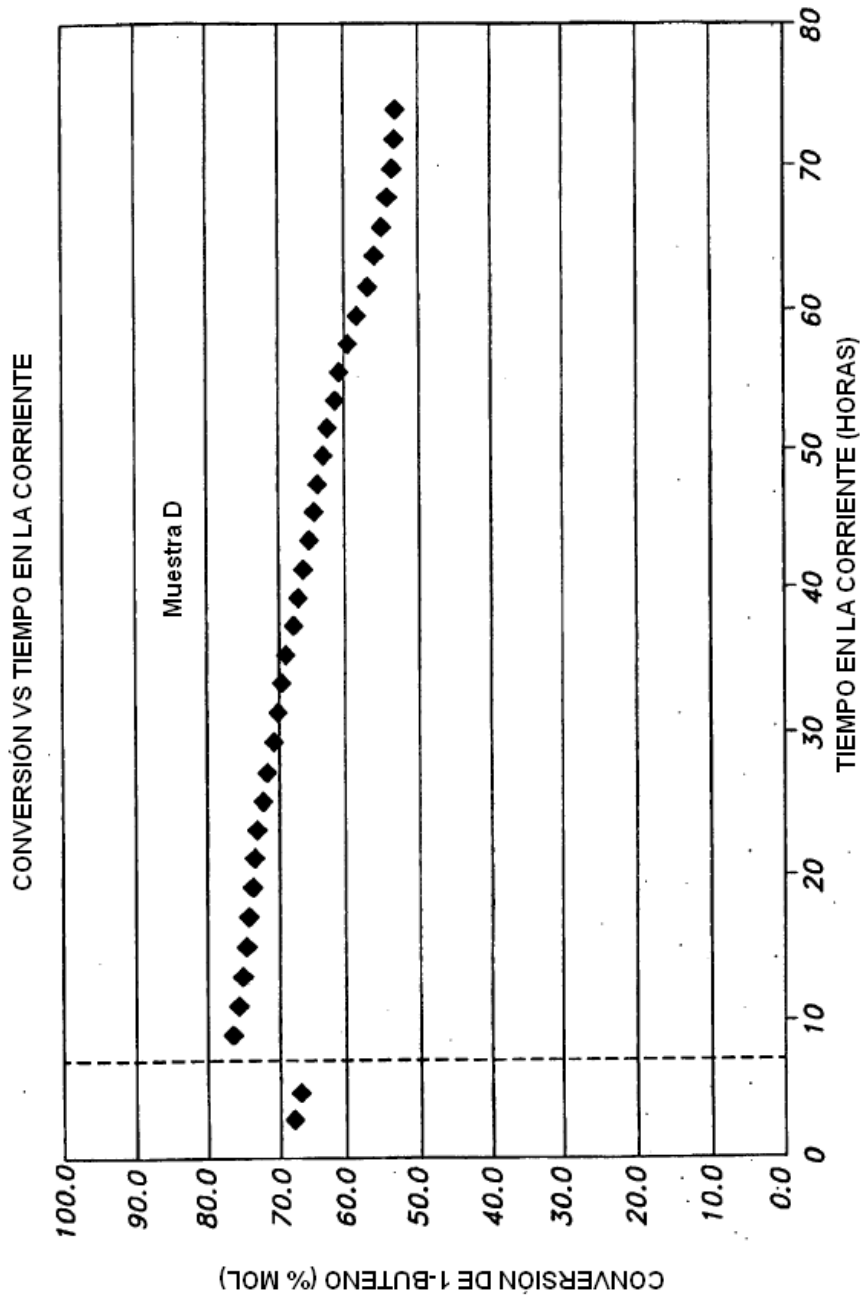


FIG. 6