

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 340**

51 Int. Cl.:

**C07C 6/04** (2006.01)

**C07C 2/14** (2006.01)

**C07C 5/25** (2006.01)

**C07C 7/163** (2006.01)

**C07C 11/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2008 E 08878190 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2346799**

54 Título: **Proceso de pretratamiento en unidad de metátesis con formación de octeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.11.2014**

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)  
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017  
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**KRUPA, STEVEN L. y  
MEISTER, JILL M.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 523 340 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 pretratamiento en unidad de metátesis con formación de octeno.

Campo de la invención

5 La invención es un proceso para convertir una corriente olefínica C<sub>4</sub> en propileno y octeno. Específicamente, la invención se refiere a un proceso integrado de dimerización y metátesis.

Antecedentes de la invención

10 Se utilizan procesos de craqueo con vapor para producir etileno y propileno como productos petroquímicos básicos. Los procesos de craqueo con vapor producen también hidrocarburos olefínicos C<sub>4</sub> tales como buteno-1, buteno-2, isobuteno, butinos y butadieno. La demanda de estos compuestos como materiales de alimentación petroquímicos es menor que las cantidades producidas, y por tanto se han sugerido diversos enfoques para convertir el exceso de olefinas C<sub>4</sub> en productos más valiosos.

15 Un proceso para conversión de corrientes olefínicas C<sub>4</sub> consiste en realizar metátesis con etileno para formar propileno. Éste es un proceso particularmente atractivo, dado que proporciona al operador de la unidad de craqueo con vapor la flexibilidad para ajustar la ratio de etileno a propileno que se produce en el complejo. La alimentación preferida para una planta de metátesis es una corriente rica en buteno-2. Isobuteno, butinos y butadieno no son alimentaciones deseables para el proceso de metátesis dado que estos compuestos causan desactivación del catalizador de metátesis y/o mayor formación de coque en el proceso de metátesis. El buteno-1 no es una alimentación deseable para el proceso de metátesis dado que reaccionará con buteno-2 para producir pentenos y consigo mismo para producir hexenos. Estos compuestos son subproductos de escaso valor. Por esta razón, se aplica normalmente alguna forma de pretratamiento a la corriente olefínica C<sub>4</sub> para producir una corriente rica en buteno-2 que pueda utilizarse como alimentación a la metátesis.

20 El proceso corriente de la técnica anterior para eliminación de isobuteno de una alimentación a la metátesis consiste en hacer reaccionar el isobuteno para formar metil-terc.butil-éter (MTBE), etil-terc.butil-éter (ETBE) o alcohol terc-butílico (TBA). Estos procesos pueden llevarse a cabo con una conversión mayor que 99,9% de isobuteno con conversión insignificante de los butenos normales y, por tanto, permiten rendimientos elevados de propileno en el proceso de metátesis. La supresión gradual de MTBE como aditivo de la gasolina ha reducido la ventaja económica de esta ruta de conversión y conducido a una necesidad de nuevos procesos que conviertan isobuteno en productos más valiosos.

30 Un proceso alternativo para la eliminación de isobuteno en una alimentación a la planta de metátesis consiste en reducir el contenido de isobuteno por reacción en un proceso de polimerización. Si la corriente C<sub>4</sub> entera se somete a condiciones de polimerización, tiene lugar también una conversión sustancial de los butenos normales, lo cual reduce el rendimiento global de propileno. Además, la separación de isobuteno de los butenos normales es difícil dado que el isobuteno tiene un punto de ebullición muy próximo al buteno-1.

35 Como se describe más adelante, se han propuesto varios métodos para preparar una alimentación a la metátesis a partir de una corriente olefínica C<sub>4</sub>. Persiste, sin embargo, la necesidad de mejorar el valor de los productos obtenidos por tales procesos y de reducir los costes de capital y operativos de tales procesos.

Técnica afín

40 Se ha reconocido en la técnica que una corriente olefínica C<sub>4</sub> debe someterse a pretratamiento antes de la metátesis. US 6.075.173, otorgado a J. Chodorge et al. propone la eliminación de dienos y butinos utilizando un proceso de hidrogenación selectiva en el cual ocurre también isomerización de buteno-1 a buteno-2. El producto del proceso de hidrogenación selectiva se destila para dar una corriente de cabezas rica en isobuteno y buteno-1 y una corriente de colas rica en buteno-2 y butano. Se propone que la corriente de cabezas puede someterse a polimerización del isobuteno y la corriente de colas puede utilizarse como alimentación a la metátesis.

45 US 6.207.115 otorgado a J. Chodorge et al. da a conocer un proceso en el cual la separación de isobuteno del buteno-2 antes de la polimerización es opcional, y la corriente olefínica C<sub>4</sub> entera puede someterse a condiciones de polimerización para reducir el contenido de isobuteno por reacción. La patente propone también que la corriente olefínica C<sub>4</sub> puede aumentarse con los productos de la metátesis de una corriente olefínica C<sub>5</sub>.

50 US 6.538.168 otorgado a P. Schwab et al. da a conocer un proceso en el cual dienos y butinos se separan por extracción o hidrogenación selectiva, seguido por eliminación del isobuteno por polimerización, oligomerización o reacción con un alcohol para producir un éter. Buteno-1 y buteno-2 no se separan antes de la metátesis, y el producto resultante contiene una elevada fracción de olefinas C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> así como propileno.

US 6.646.172 otorgado a P. Schwab et al. describe un proceso en el cual isobuteno y buteno-1 no se separan de buteno-2 antes de la metátesis. Los productos olefínicos C<sub>5</sub> resultantes se someten a un paso ulterior de metátesis con etileno para dar propileno adicional y regenerar los butenos.

US 6.686.510 otorgado a D. Commereuc et al. da a conocer un proceso para pretratar una alimentación a la metátesis y formar un producto isobuteno de alta pureza. La corriente olefínica C<sub>4</sub> se hidrogena selectivamente para eliminar dienos y butinos y se destila luego en una columna de destilación reactiva que incorpora un catalizador para hidroisomerización de buteno-1 a buteno-2.

- 5 US 6.872.862 otorgado a R. Bridges et al. da a conocer el tratamiento de la corriente C<sub>4</sub> por hidrogenación selectiva, seguida por destilación para separar la corriente de butenos en un producto de cabezas rico en isobuteno y un producto de colas rico en buteno-2 que se envía a un reactor de metátesis. La patente da a conocer el envío de la corriente de cabezas rica en isobuteno a un proceso de isomerización esquelética, en el cual el isobuteno se convierte en butenos normales que pueden reciclarse a la alimentación al proceso, aumentado con ello el  
10 rendimiento global de propileno.

Es conocido también por los expertos en la técnica que puede utilizarse la dimerización de isobuteno para formar una corriente olefínica rica en octeno que puede mezclarse en gasolina de motor. US 4.244.806 otorgado a J. Le Page et al. da a conocer un proceso para formación de una corriente a partir de los productos de polimerización de isobuteno que es adecuada para mezcla en gasolina de motor. La patente indica que un reactor de polimerización  
15 que se hace operar en condiciones selectivas para dimerización y trimerización conducirá a un producto del reactor que contiene una cantidad importante de butenos sin reaccionar. La patente propone que esta alimentación puede resolverse sometiendo el producto del reactor de polimerización a destilación para recuperar como producto de cabezas una corriente que contiene butenos y butanos sin reaccionar que pueden enviarse a un proceso de alquilación.

- 20 US 4.393.259 otorgado a D. Ward et al. describe un proceso para producción de gasolina a partir de propano o butano, en el cual una corriente de alcanos se deshidrogena para formar una corriente rica en alquenos que se somete luego a condensación catalítica en presencia de un catalizador de ácido fosfórico sólido (SPA) a una presión comprendida en el intervalo de 103 a 8274 kPa(g) (15 a 1200 psig) y una temperatura comprendida en el intervalo de 120° a 260°C, para formar dímeros y trímeros. Los compuestos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> sin convertir se separan de los dímeros y trímeros por destilación y se reciclan a la zona de deshidrogenación.  
25

US 4.469.911 otorgado a H. Manning da a conocer un proceso para oligomerización de isobuteno en presencia de una resina cambiadora de catión en lecho fijo a una temperatura comprendida en el intervalo de 30° a 60°C y una velocidad espacial horaria del líquido en el intervalo de 2,5 a 12 h<sup>-1</sup>.

- 30 US 5.895.830 otorgado a L. Stine et al. describe una mejora en la selectividad de los dímeros de un proceso de oligomerización de butenos que utiliza catalizador de SPA, causada por dilución de la alimentación de butenos con una corriente pesada saturada que comprende parafinas que tienen un número de carbonos de al menos 8.

US 5.877.372 otorgado a T. Evans et al. da a conocer la dimerización de isobuteno en presencia de isoocetano como diluyente y alcohol ter-butílico, sobre una resina cambiadora de iones de tipo ácido sulfónico tal como Amberlyst A-15, Dowex 50 o análoga, a temperaturas comprendidas en el intervalo de 10° a 200°C y presiones en el  
35 intervalo de 345 a 3447 kPa(g) (50 a 500 psig). Se sugiere que el alcohol terc-butílico mejora la selectividad de la formación de dímero y reduce la formación de trímero y oligómeros superiores. La cantidad de modificador de la selectividad que se sugiere es al menos 1% en peso y preferiblemente 5 a 15% en peso.

- 40 US 6.689.927 otorgado a R. Frame et al. describe un proceso de polimerización de butenos a baja temperatura que tiene selectividad mejorada para dimerización y selectividad mejorada para el isómero 2,4,4-trimetilpenteno preferido, causada por realización de la oligomerización en presencia de un catalizador de SPA a una temperatura inferior a 112°C en presencia de un diluyente hidrocarbonado saturado que tiene un número de carbonos de al menos 6.

US 2005/0124839 describe un proceso para producción de propileno a partir de una alimentación C<sub>4</sub> que contiene 2-buteno.

- 45 Sumario de la invención

En el primer aspecto de la presente invención se proporciona un proceso como se define en la reivindicación 1.

En el segundo aspecto de la presente invención se proporciona un aparato como se define en la reivindicación 6.

Se ha descubierto que una mejora significativa en la eficiencia global del complejo de pretratamiento de la alimentación a la metátesis puede obtenerse si la corriente olefínica C<sub>4</sub> se separa para dar una corriente rica en isobuteno que se envía a un proceso de dimerización para obtener un producto octeno que puede utilizarse como un  
50 combustible alquilato olefínico para gasolina de motor.

Se ha descubierto además que los costes de capital y operación de un proceso de este tipo pueden reducirse sustancialmente por combinación de la operación de destilación del proceso de dimerización con la operación de destilación del proceso de pretratamiento a la metátesis en una sola columna de destilación.

## Breve descripción del dibujo

La FIGURA es un diagrama de flujo de proceso simplificado que representa un proceso para tratamiento de una corriente olefínica  $C_4$  a fin de producir propileno y octeno.

## Descripción detallada de la invención

5 El proceso de la invención se ilustra en el dibujo, que tiene por objeto únicamente describir una realización de la invención y no tiene la intención de limitar su aplicación o su alcance. Haciendo referencia ahora al dibujo, una corriente  $C_4$  rica en compuestos olefínicos se hace pasar por una tubería de proceso 1 a un proceso de hidrogenación selectiva 2. Una segunda corriente de alimentación rica en hidrógeno se introduce en el proceso de hidrogenación selectiva 2 por la tubería de proceso 3. La alimentación al presente proceso puede ser cualquier corriente que sea rica en compuestos olefínicos  $C_4$ , por ejemplo una corriente  $C_4$  procedente de un proceso de craqueo con vapor, de un proceso de craqueo catalítico, de un proceso de metátesis, de un proceso de deshidrogenación de butano, de un proceso de dimerización de etileno o de otro proceso de refinería que produzca olefinas  $C_4$ . La alimentación puede comprender buteno-1, buteno-2, isobuteno, butadieno, butinos, isobutano, butano normal y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos tales como compuestos  $C_2$ , compuestos  $C_3$ , compuestos  $C_5$  y compuestos  $C_6$ . Es bien sabido por los expertos en la técnica que butinos y dienos sufren fácilmente reacciones de polimerización que conducen a la formación de coque y reducen la eficacia de los catalizadores utilizados en los procesos que se realizan aguas abajo. El proceso de hidrogenación selectiva se conduce por tanto de una manera tal que hidrogene parcialmente butinos y butadieno para formar principalmente buteno-1 y buteno-2, sin convertir sustancialmente los butenos en butanos. Condiciones adecuadas para la operación de un proceso de hidrogenación selectiva son bien conocidas por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en US 6.166.279 y US 6.075.173. Tales condiciones incluyen hacer pasar la mezcla  $C_4$  en fase líquida en presencia de hidrógeno a una ratio molar de 0,5 a 5 moles de hidrógeno por mol de diolefina sobre un catalizador que comprende al menos un metal seleccionado del grupo formado por níquel, paladio y platino, depositado sobre un soporte tal como óxido de aluminio, a una temperatura de 20° a 200°C, una presión de 689 a 3447 kPa(g) (100 a 500 psig), y una velocidad espacial de 0,5 a 10 h<sup>-1</sup>. Pueden utilizarse dos o más zonas de reacción, y cada zona de reacción puede emplear un reciclo de efluente del reactor a la entrada del reactor con una ratio de reciclo a corriente de alimentación olefínica fresca que oscila de 0 a 20. El contenido de butadieno residual de un proceso de este tipo puede estar comprendido en el intervalo de 1 a 100 ppm en peso, dependiendo de la severidad de la operación. El proceso de hidrogenación selectiva causa también isomerización de buteno-1 a buteno-2, como se describe en US 6.166.279. En el proceso de la invención, dicha isomerización es deseable, dado que aumenta el rendimiento global de propileno a partir del proceso de metátesis. El proceso de hidrogenación selectiva se lleva a cabo preferiblemente en condiciones tales que la ratio de buteno-2 a buteno-1 del producto es mayor que 10, y más preferiblemente mayor que 12. El proceso de hidrogenación selectiva puede estar constituido por una primera zona de reacción fundamentalmente para hidrogenación de butadieno antes de una segunda zona de reacción fundamentalmente para isomerización de los butenos.

Una corriente de efluente parcialmente hidrogenada se retira del proceso de hidrogenación selectiva 2 por la tubería de proceso 4 y se alimenta a una columna de destilación 5. En la columna de destilación 5, buteno-1 y los compuestos que hierven a temperaturas inferiores que buteno-1 se retiran como una fracción de cabezas por la tubería de proceso 6. La fracción de cabezas se envía a un condensador parcial 7, donde los compuestos  $C_4$  se condensan para formar una corriente líquida rica en isobuteno que se retira por la tubería de proceso 8, mientras que el hidrógeno y los compuestos hidrocarbonados ligeros no condensados se retiran como un producto vapor a través de la tubería de proceso 9. Una porción de la corriente líquida rica en isobuteno se envía por la tubería de proceso 10 a la columna de destilación 5 para servir como reflujo para la columna de destilación.

Una segunda porción de la corriente líquida rica en isobuteno se envía por la tubería de proceso 11 y se mezcla subsiguientemente con un diluyente que entra por la tubería de proceso 12, y/o un modificador de la selectividad que entra por la tubería de proceso 13, para formar una alimentación al reactor de dimerización que se alimenta luego a un reactor de dimerización 14. Conforme a el proceso de la invención, el reactor de dimerización debería hacerse funcionar en condiciones que favorezcan la formación de octeno, en tanto que restringiera sustancialmente la formación de dodeceno y oligómeros superiores de isobuteno. El octeno se define como una olefina construida por ocho átomos de carbono, no todos ellos necesariamente en cadena lineal, definiéndose el octano como la forma saturada de octeno. Las condiciones para la operación de un proceso de dimerización incluyen hacer pasar el líquido rico en isobuteno sobre un catalizador tal como SPA o una resina cambiadora de iones ácido sulfónico tal como Amberlyst A-15, A-35, A-16, A-36, Dowex 50 o análoga. Pueden utilizarse varios medios para restringir la formación de dodeceno y oligómeros superiores de buteno. Estos incluyen la adición de un diluyente a la columna de alimentación al reactor de dimerización, el reciclo de una porción del efluente del reactor de dimerización a la corriente de alimentación al reactor de dimerización y la adición de un modificador de la selectividad a la corriente de alimentación al reactor de dimerización. Diluyentes adecuados incluyen compuestos hidrocarbonados parafínicos seleccionados del grupo que comprende propano, isobutano, butano normal, isopentano, pentano normal, octano e isoctano. Las parafinas superiores pueden ser un diluyente preferido si se utiliza SPA como el catalizador de oligomerización. En una realización preferida de la presente invención, el diluyente es una corriente de purga de butano normal recuperada de un proceso de metátesis. Se prefiere el uso de modificadores de la selectividad

cuando el catalizador de oligomerización es un catalizador resínico. Modificadores de la selectividad adecuados incluyen compuestos oxigenados seleccionados del grupo que comprende agua, alcohol terc-butílico y alcohol butílico secundario. Pueden estar presentes también otros compuestos oxigenados. Típicamente, el modificador de la selectividad debería ser 0,1 a 3,0% en peso y preferiblemente 0,5 a 2,5% en peso de la alimentación fresca cuando se opera con un catalizador resínico.

Como es conocido por los expertos en la técnica, las condiciones de operación preferidas cuando se utiliza un catalizador de SPA difieren de las empleadas cuando se utiliza un catalizador de resina cambiadora de iones. Por ejemplo, cuando se utiliza un catalizador de SPA, no se requiere la presencia de un compuesto oxigenado modificador de la selectividad y se prefiere un reciclo de producto octano saturado. Proporciones relativas preferidas de isobuteno en la alimentación al reactor para operación del proceso de dimerización son al menos 5% en peso y preferiblemente al menos 20% en peso. El isobuteno comprenderá preferiblemente al menos 33% en peso de los butenos totales alimentados al reactor. La ratio preferida de diluyente parafínico a olefinas en la alimentación al reactor será 1,5 a 3,5 para operación con catalizador de SPA. La ratio preferida de diluyente parafínico a olefinas en la alimentación al reactor será 0,5 a 3,0 para operación del proceso de dimerización con un catalizador de resina cambiadora de iones. Preferiblemente, la tasa de flujo de diluyente se ajusta para mantener la concentración de isobuteno en la alimentación al reactor en no más de 55% en peso para operación con catalizador de SPA o catalizador de resina. Las temperaturas preferidas para operación con un catalizador de SPA están comprendidas en el intervalo de 40° a 260°C, y más típicamente en el intervalo de 75° a 230°C, prefiriéndose temperaturas para operación con un catalizador de resina cambiadora de iones en el intervalo de 0° a 200°C, y más típicamente en el intervalo de 40° a 150°C. Las presiones preferidas para operación con un catalizador de SPA están comprendidas en el intervalo de 689 a 8274 kPa(g) (100 a 1200 psig), y más típicamente en el intervalo de 1379 a 6895 kPa(g) (200 a 1000 psig), mientras que las presiones preferidas para operación con un catalizador de resina iónica están comprendidas en el intervalo de 345 a 3447 kPa(g) (50 a 500 psig), y más típicamente en el intervalo de 1379 a 2413 kPa(g) (200 a 350 psig). Un intervalo de velocidad espacial preferido para operación con catalizador de SPA es 0,5 a 5 h<sup>-1</sup>, y para operación con un catalizador de resina cambiadora de iones es 0,3 a 20 h<sup>-1</sup> dependiendo de las propiedades de la alimentación al reactor de dimerización, tales como contenido de olefinas y tipo.

Un producto del reactor de dimerización se retira del reactor de dimerización 14 por la tubería de proceso 15. Una porción del producto del reactor de dimerización puede reciclarse a la alimentación al reactor de dimerización por la tubería de proceso 16. Una segunda porción del producto del reactor de dimerización se hace pasar por la tubería de proceso 17 a un depósito flash 18, en el cual se forman una corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> y una corriente líquida rica en octeno. La corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> abandona el depósito flash 18 por la tubería de proceso 19 para procesamiento ulterior. Una porción de la corriente de vapores de la tubería 19 puede reciclarse por la tubería 60 al reactor de dimerización 14 después de condensación y compresión, mientras que la corriente restante se procesa pasando por la tubería 61. La corriente líquida rica en octeno se envía por la tubería de proceso 20 a la columna de destilación 5. El retorno del líquido rico en octeno a la columna de destilación 5 permite la recuperación de compuestos buteno no convertidos que pueden estar presentes en esta corriente, mientras que hace innecesario al mismo tiempo el uso de una columna de destilación adicional dentro de la sección de dimerización del proceso. El líquido rico en octeno se alimenta preferiblemente a la columna de destilación 5 en una posición en la columna de destilación que es inferior a la posición en la que se alimenta la corriente de efluente parcialmente hidrogenado a la columna de destilación.

En una realización de la invención, no ilustrada en el dibujo, la corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> que sale del depósito flash 18 en la tubería de proceso 19 ó 61, si se utiliza el reciclo de vapor, se mezcla con una segunda corriente diluyente y una segunda corriente de modificador de la selectividad y se envía a un segundo reactor de dimerización para formar octeno adicional. Una porción del producto del segundo reactor de dimerización puede reciclarse a la alimentación al segundo reactor de dimerización. Una segunda porción del producto del segundo reactor de dimerización se envía a un segundo depósito flash, en el cual se forman una segunda corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> y una segunda corriente líquida rica en octeno. La segunda corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> puede enviarse a un reactor de dimerización adicional, o bien puede enviarse para recuperación de los butanos. El segundo líquido rico en octeno se combina con el primer líquido rico en octeno en la tubería de proceso 20 y se devuelve a la columna de destilación 5.

Un producto de colas se retira de la columna de destilación 5 por la tubería de proceso 21, que comprende sustancialmente la totalidad del octeno que se alimenta a la columna de destilación 5 por la tubería de proceso 20. La recuperación de octeno en el producto de colas es al menos 98%, preferiblemente al menos 99% y más preferiblemente al menos 99,9%. El producto octeno puede utilizarse como componente olefínico de mezcla para gasolina de motor. El producto de colas en la tubería 21 puede procesarse mediante un proceso de recuperación de alcohol, no representado, que comprende un lavado con agua para separar el alcohol y el agua del producto hidrocarbonado y una columna de destilación para separar el agua del alcohol. Otros procesos de extracción o adsorción pueden utilizarse para separar alcohol y agua de los hidrocarburos. El alcohol puede reciclarse luego para reincorporarse al modificador de selectividad en la tubería 13. En una realización del proceso, el producto de colas en la tubería 21 con o sin alcohol puede enviarse a una unidad de proceso de hidrogenación 22, en la cual los compuestos hidrocarbonados oxigenados y las olefinas residuales se convierten por hidrogenación para formar un producto hidrogenado rico en octano que es adecuado para mezcla en gasolina de motor y sale del proceso por la

tubería de proceso 23. Condiciones adecuadas para la operación de un proceso de este tipo se describen en US 6.548.721, e incluyen poner en contacto el producto de colas en presencia de hidrógeno con un catalizador de saturación que comprende un metal de la fila superior del Grupo VII de la Tabla Periódica de los Elementos y un metal del Grupo VI-B de la Tabla Periódica de los Elementos, a una temperatura de al menos 200°C, una presión en el intervalo de 1724 a 4482 kPa(g) (250 a 650 psig) y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) en el intervalo de 1,5 a 15 h<sup>-1</sup>. Preferiblemente, el catalizador de saturación incluye al menos 5 a 15% en peso de molibdeno y al menos 5,5% en peso de azufre.

Un producto de corte medio se retira de la columna de destilación 5 por la tubería de proceso 24 y se envía a un lecho de guarda 25 del reactor de metátesis en el cual se eliminan contaminantes tales como azufre, compuestos hidrocarbonados oxigenados y nitrógeno por adsorción para formar una alimentación al proceso de metátesis C<sub>4</sub> exenta de contaminantes que sale por la tubería 26. Una corriente C<sub>4</sub>+ suplementaria puede introducirse en la tubería 26 que sale del lecho de guarda 25. Una corriente de alimentación rica en etileno puede introducirse también en la tubería 26 por la tubería de proceso 28. La tubería de proceso 28 introduce preferiblemente alimentación rica en etileno en la tubería de proceso 26 para premezclar las sustancias reaccionantes previamente a la entrada en el reactor 27, si bien se contempla la entrada independiente de la tubería 26 en el reactor 27. La alimentación al proceso de metátesis se envía por la tubería de proceso 26 a un reactor de metátesis 27, preferiblemente después de ser calentada. En el reactor de metátesis 27, etileno y 2-buteno producen propileno. Un producto del reactor de metátesis que contiene etileno, propileno y butenos se retira del reactor de metátesis 27 por la tubería de proceso 29.

El producto de corte medio se retira de la columna de destilación 5 en un punto intermedio entre los puntos en los que se toman las fracciones de cabezas y colas. Preferiblemente, el producto de corte medio se retira de la columna de destilación 5 en un punto intermedio entre los puntos en los que se alimentan la corriente de efluente parcialmente hidrogenada y el líquido rico en octeno. El punto en el que se retira el producto de corte medio se selecciona a fin de producir una corriente de corte medio que es rica en buteno-2, en tanto que se mantiene una concentración de isobuteno en el corte medio que es preferiblemente menor que 1% en peso, manteniéndose también una recuperación de octeno en el producto de colas que es preferiblemente mayor que 98%. En una realización de la invención, la columna de destilación 5 puede contener una pared divisoria o una pared de partición, que se extiende hacia arriba desde un punto situado por debajo de la localización en la que se alimenta el líquido rico en octeno a un punto superior a la localización en la que se retira el corte medio, a fin de evitar que el isobuteno que entra con el líquido rico en octeno se acumule en el corte medio.

Las condiciones para la operación del reactor de metátesis 27 varían ampliamente, pero típicamente incluyen poner en contacto una mezcla de etileno y buteno con un catalizador de metátesis que comprende al menos uno de haluros, óxidos y/o carbonilos de al menos uno de molibdeno, wolframio, renio y/o magnesio sobre un soporte tal como sílice, alúmina o sílice-alúmina a una temperatura de 38° a 427°C (100° a 800°F), una presión de 1379 a 4137 kPa(g) (200 a 600 psig) y una velocidad espacial horaria en peso de 1,0 a 100 h<sup>-1</sup>. Típicamente, el catalizador de metátesis comprende óxido de magnesio y óxido de wolframio sobre sílice o heptóxido de renio depositado sobre gamma alúmina con un contenido de renio (expresado como renio metálico) en el intervalo de 1 a 15% en peso.

En una realización, el producto de la metátesis puede alimentarse a una columna desetanizadora 40 de la cual puede retirarse un producto de cabezas que comprende etileno y gases más ligeros, enfriarse y separarse en el separador 42. Una corriente de vapores ligeros puede purgarse del separador 42 en la tubería 41. Si la corriente de vapores ligeros es rica en hidrógeno, la misma puede reciclarse a la tubería 3 con una purga apropiada. Parte de la corriente líquida se refluye a la columna 40 y el resto, rico en etileno, se recicla en la tubería 44 para suplementar alimentación de etileno en la tubería 28. Una corriente de colas se retira y se alimenta a una columna despropanizadora 50 en la tubería 46 después que una porción se trata en un rehervidor y se devuelve a la columna desetanizadora 40 en la tubería 47. Una corriente de cabezas que comprende propileno puede retirarse y enfriarse para proporcionar producto propileno en la tubería 51, mientras que una porción de las cabezas se refluye a la columna despropanizadora en la tubería 54 y reciclarse a la tubería de proceso 26 que alimenta 2-buteno al proceso de metátesis aguas abajo del lecho de guarda 25. Una porción de la corriente de colas en la tubería 56 puede dividirse en dos corrientes que incluyen una corriente del rehervidor que se hierve nuevamente y se envía a la columna despropanizadora 50. La otra corriente procedente de la división en la tubería 58 puede servir como purga del proceso de metátesis y puede utilizarse para suplementar corriente diluyente en la tubería 12 con una purga apropiada en caso necesario.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir una corriente olefínica C<sub>4</sub> que comprende isobuteno, buteno-1 y butadieno en propileno y octenos, que comprende:

- 5 a) someter la corriente olefínica C<sub>4</sub> a un paso de hidrogenación selectiva, en presencia de un catalizador, para separar butadieno por hidrogenación parcial a buteno y convertir buteno-1 a buteno-2, para obtener con ello una corriente de efluente parcialmente hidrogenada;
- 10 b) separar la corriente de efluente parcialmente hidrogenada, por destilación, en una fracción de cabezas que contiene buteno-1 y compuestos hidrocarbonados que hierven a temperaturas más bajas que buteno-1, y una fracción de colas que contiene compuestos que hierven a temperaturas más altas que buteno-1;
- c) alimentar al menos una porción de la fracción de cabezas del paso (b) como alimentación al reactor de polimerización a un reactor de dimerización, y someter la alimentación al reactor de dimerización, en presencia de un catalizador de dimerización, a un paso de dimerización para formar un producto del reactor de dimerización;
- 15 d) separar al menos una porción del producto del reactor de dimerización para formar un líquido rico en octeno y una corriente de vapores rica en C<sub>4</sub>;
- e) alimentar el líquido rico en octeno del paso (d) a la destilación del paso (b), y retirar un producto de colas de la destilación del paso (b), que contiene sustancialmente la totalidad del octeno procedente del líquido rico en octeno;
- 20 f) retirar un producto de corte medio que comprende buteno-2 procedente de la destilación del paso (b) desde un punto intermedio de donde se toman las fracciones de cabezas y colas; y
- g) someter el producto de corte medio a metátesis con etileno, en presencia de un catalizador de metátesis, a fin de obtener un producto del reactor de metátesis que incluye propileno.

25 2. El proceso conforme a la reivindicación 1, en donde la conversión de buteno-1 en el paso de hidrogenación selectiva da como resultado una ratio de concentración de buteno-2 dividida por la concentración de buteno-1 en la corriente de efluente parcialmente hidrogenada, mayor que 10.0.

30 3. El proceso conforme a la reivindicación 1, en donde el paso (a) comprende un primer paso de hidrogenación selectiva y comprende además someter la corriente de efluente parcialmente hidrogenada a un segundo paso de hidrogenación selectiva para conversión sustancial del butadieno residual, hidrogenación parcial de los butinos e isomerización de buteno-1 a buteno-2.

4. El proceso conforme a la reivindicación 1, en donde una porción del producto del reactor de dimerización se recicla a la alimentación al reactor de dimerización.

35 5. El proceso conforme a la reivindicación 1, en donde una porción de la corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> del paso (d) se condensa y se alimenta a un segundo reactor de dimerización para formar una alimentación al segundo reactor de dimerización, y la alimentación al segundo reactor de dimerización se somete en presencia de un segundo catalizador de dimerización a un segundo paso de dimerización para formar un producto del segundo reactor de dimerización.

6. Un aparato para convertir una corriente olefínica C<sub>4</sub> que comprende isobuteno, buteno-1, y butadieno en propileno y octenos, que comprende:

- 40 a) una zona de hidrogenación selectiva, que tiene un lecho de catalizador para eliminación de butadieno por hidrogenación parcial a buteno y para conversión de buteno-1 en buteno-2;
- b) en conexión aguas abajo con la zona de hidrogenación selectiva, una primera zona de separación, para separar un efluente de la zona de hidrogenación selectiva en una fracción de vapores que contiene buteno-1 y compuestos que hierven a temperaturas inferiores a la de buteno-1, y una fracción líquida que contiene compuestos que hierven a temperaturas superiores a la de buteno-1;
- 45 c) en conexión aguas abajo con la fracción de vapores que sale de la primera zona de separación, una primera zona de dimerización que contiene un catalizador;
- d) en conexión aguas abajo con la primera zona de dimerización, una segunda zona de separación para separar un efluente de la primera zona de dimerización en un líquido rico en octeno y una corriente de vapores rica en C<sub>4</sub>;
- 50

- e) una conexión para alimentar los líquidos ricos en octeno procedentes de la segunda zona de separación a la primera zona de separación;
- f) un medio para retirar un producto de colas de la primera zona de separación, conteniendo el producto de colas sustancialmente la totalidad del octeno de los líquidos ricos en octeno; y
- 5 g) un medio para separar un tercer producto de la primera zona de separación, y suministrar el tercer producto a una zona de metátesis para metátesis del tercer producto con etileno en presencia de un catalizador.

10 7. El aparato conforme a la reivindicación 6, en donde el tercer producto se retira de la primera zona de separación en un punto intermedio entre las posiciones en las que el efluente de la primera zona de hidrogenación selectiva se alimenta a la primera zona de separación y en la que los líquidos ricos en octeno se alimentan a la primera zona de separación.

8. El aparato conforme a la reivindicación 6, que comprende además en conexión aguas abajo con la zona de hidrogenación selectiva, una segunda zona de hidrogenación selectiva para conversión sustancial de butadieno y butinos residuales e isomerización de buteno-1 a buteno-2.

15 9. El aparato conforme a la reivindicación 6, que comprende además una segunda zona de dimerización, en conexión aguas abajo con la corriente de vapores rica en C<sub>4</sub> que sale de la segunda zona de separación.

10. El aparato conforme a la reivindicación 6, que comprende además una tercera zona de dimerización para separar propileno de un efluente de la zona de metátesis.

