

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 575 361**

(51) Int. Cl.:

C07C 7/00 (2006.01)
C07C 7/04 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2008 E 08741283 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2148847**

(54) Título: **Producción de 1-buteno de alta pureza a partir de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4**

(30) Prioridad:

25.04.2007 KR 20070040366

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

28.06.2016

(73) Titular/es:

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH (50.0%)
71-2, JANG-DONG YUSEONG-GU DAEJON 305-343, KR y SK ENERGY CO., LTD. (50.0%)

(72) Inventor/es:

**PARK, JONG-HO;
KIM, JONG-NAM;
LEE, SEONG-JUN;
KO, MIN-SU;
BEUM, HEE TAE;
PARK, JONGKEE;
KO, CHANG HYUN;
HAN, SANG SUP y
CHO, SOON-HAENG**

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 575 361 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

Producción de 1-buteno de alta pureza a partir de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4

5 **Campo técnico**

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento y su aparato para la separación de 1-buteno de una mezcla gaseosa de hidrocarburos de C4 que incluye 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, butano normal, isobutano, etc. mediante el uso de un procedimiento híbrido compuesto de un procedimiento de adsorción y un procedimiento de destilación.

10 **Técnica anterior**

[0002] El procedimiento conocido para la separación de 1-buteno de una mezcla gaseosa de hidrocarburos de C4 que incluye olefinas de C4 (1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, etc.) y parafinas de C4 (butano normal, isobutano, etc.) implica principalmente un procedimiento de destilación. Sin embargo, el procedimiento conocido requiere el uso de torres de destilación con un gran número de placas de fraccionamiento debido a la pequeña diferencia de punto de ebullición de los productos a separar y por lo tanto conduce a un alto consumo de energía y altos costes de inversión.

20 [0003] Tabla 1

[Tabla 1]

| Punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburos de C4 | | |
|---|----------------|--------------------------|
| Componentes | Peso molecular | Punto de ebullición (°C) |
| Isobutano | 58,124 | -11,7 |
| Isobuteno | 56,108 | -6,9 |
| 1-Buteno | 56,108 | -6,3 |
| 1,3-Butadieno | 54,092 | -4,4 |
| Butano normal | 58,124 | -0,5 |
| Trans-2-buteno | 56,108 | 0,3 |
| Cis-2- buteno | 56,108 | 3,7 |

25 [0004] La patente de Estados Unidos 4.718.986 (1988) describe un procedimiento para producir 1-buteno de más del 99% en peso de la mezcla de hidrocarburos de C4 de 1-buteno-/isobutano/butano normal/2-buteno mediante el uso de dos torres de destilación. De acuerdo con la invención de la patente anterior, la mezcla de C4 se introduce en la primera torre de destilación para extraer el isobutano de la parte superior de la torre. La corriente inferior de la primera torre de destilación se introduce en la segunda torre de destilación, obteniendo 1-buteno con una pureza del 99% en peso de la parte superior de la segunda torre y descargando una mezcla de butano normal, 2-buteno y 1-buteno de la parte inferior de la segunda torre. Sin embargo, dado que se descarga una cantidad considerable de 1-buteno con la corriente de isobutano de la parte superior de la primera torre y también con la mezcla de butano normal, 2-buteno y 1-buteno de la parte inferior de la segunda torre, el procedimiento anterior da lugar a una gran pérdida de 1-buteno.

30 [0005] Existen una serie de técnicas conocidas relacionadas con los procedimientos de adsorción-separación para una mezcla de hidrocarburos de C4, por ejemplo, una técnica para la separación de 1-buteno de una mezcla que incluye 1-buteno/2-buteno/isobutileno mediante el uso de zeolita de tipo X o Y que contiene ion potasio o ion bario (US 3.723.561, 27 de marzo 1973), una técnica para la separación de 1-buteno de una mezcla líquida de hidrocarburos de C4 mediante el uso de zeolita de tipo K-X (US 4.119.678, 10 de octubre 1978), una técnica para la separación de la mezcla normal de hidrocarburos de C4 e isobutileno mediante el uso de un tamiz molecular selectivo para la mezcla normal de hidrocarburos de C4 normal (US 4.455.445, 19 de junio 1984), una técnica para la separación selectiva de alfa olefina sola de olefinas que tienen más de 4 átomos de carbono mediante un procedimiento de adsorción líquida utilizando un tamiz molecular de zeolita (patente de Estados Unidos 5.132.485, 1992), un procedimiento de adsorción con oscilación de presión para la separación de olefinas/parafinas que tienen 2-6 átomos de carbono en fase de vapor mediante el uso de zeolitas de tipo 4A (patente de Estados Unidos 5.365.011, 1994) y una técnica para la separación de parafinas de una mezcla de olefinas/parafinas que tienen 2-6 átomos de carbono en fase de vapor utilizando una zeolita de tipo X o Y y la reproducción de los adsorbentes usados en el procedimiento de adsorción mediante el uso de desorbentes (EP 0708070 B1, 1999). La patente de Estados Unidos No. 5.955.640 (1999) y su equivalente EP 0751106 A1 describen un procedimiento de mejora del rendimiento de 1-buteno mediante la conversión de componentes 2-buteno en 1-buteno, a la vez que se elimina una parte de los componentes de parafina mediante el uso de un procedimiento de adsorción con el fin de evitar la acumulación de componentes de parafina sin reaccionar en el procedimiento. La patente de Estados Unidos 4.362.537 da a conocer un procedimiento para la eliminación de polímero de un medio de purga de parafina de cadena lineal utilizado en un procedimiento de separación de adsorción-desorción de monoolefinas que comprende

reciclar un polímero de la etapa de purga en contracorriente que contiene el producto de parafina de cadena lineal para su uso como medio de purga en el procedimiento sin separación de polímero de la parafina de cadena lineal y separar el polímero de al menos una parte de una etapa de adsorción y un polímero de etapa de copurga que contiene el producto de parafina de cadena lineal y reciclar la parafina de cadena lineal purificada para su uso como

5 medio de purga en el procedimiento. El documento JP 61 115 033 A da a conocer la purificación y separación de hidrocarburos olefínicos de un gas de alimentación que contiene hidrocarburos de múltiples componentes mediante un procedimiento de adsorción.

10 [0006] Sin embargo, la destilación utilizando dos torres conectadas en serie tal como se muestra en la patente de Estados Unidos anterior No. 4.718.986 (1998) es el único procedimiento utilizado para la obtención de 1-buteno con alta pureza a partir de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4. Hasta ahora, no existen técnicas de adsorción-separación que puedan separar el 1-buteno con alta pureza de una mezcla de olefinas/parafinas de C4 mediante la separación selectiva de una mezcla gaseosa de olefinas de C4 de una mezcla de olefinas/parafinas de C4 mediante un procedimiento de adsorción y, a continuación, la obtención de 1-buteno de alta pureza de una mezcla gaseosa de olefinas de C4 separada selectivamente del procedimiento de adsorción mediante un procedimiento de destilación, tal como se puede lograr por la presente invención.

Descripción de la invención

20 Problema técnico

25 [0007] Los procedimientos de destilación existentes para la separación de 1-buteno de una mezcla de olefinas/parafinas utilizan dos torres de destilación secuenciales para extraer el isobutano de la primera destilación y obtener 1-buteno de alta pureza de la segunda torre de destilación. Sin embargo, se descarga una cantidad significativa de 1-buteno junto con una corriente de isobutano a la parte superior de la primera torre y también se descarga a la parte inferior de la segunda torre de destilación y por lo tanto la pérdida de 1-buteno es grande. Además, dado que la diferencia en volatilidades relativas entre los componentes de C4 es pequeña, los procedimientos de destilación anteriores requieren un alto consumo de energía y costes de inversión elevados.

30 Solución técnica

35 [0008] En el caso anterior, los inventores de la presente invención han diseñado un procedimiento híbrido de extracción de parafinas mediante el procedimiento de separación por adsorción de olefinas/parafinas de C4 y, posteriormente, la separación de las olefinas de C4 a través de destilación para obtener 1-buteno de alta pureza.

40 [0009] Si las olefinas se separan selectivamente de la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 mediante la utilización del procedimiento de separación por adsorción, los componentes de parafina se extraen selectivamente, se puede reducir la pérdida de 1-buteno que acompaña en el momento de extracción del isobutano, también se disminuye la concentración del butano normal en el gas introducido en el procedimiento de destilación para la producción de 1-buteno de alta pureza, y por lo tanto, la producción de 1-buteno es fácil y aumenta el rendimiento de 1-buteno en todo el procedimiento.

Efectos ventajosos

45 [0010] La presente invención puede reducir la pérdida de 1-buteno y los costes de inversión sobre el procedimiento consistente sólo en la torre de destilación de múltiples etapas mediante la utilización de un procedimiento híbrido consistente en un procedimiento de separación por adsorción de olefinas/parafinas y un procedimiento de destilación de olefinas.

50 [0011] Ahora, se ilustran algunas realizaciones de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

[0012]

55 La figura 1 es una vista esquemática del procedimiento de obtención de 1-buteno de alta pureza a partir de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. El procedimiento de la presente invención comprende un procedimiento de adsorción (A) para la separación de olefinas de C4 a través de una adsorción selectiva y un procedimiento de destilación (B) para la producción de 1-buteno a partir de los componentes de olefina.

60 La figura 2 es una vista esquemática del aparato para la producción de 1-buteno de alta pureza mediante la separación de las olefinas de la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 y, a continuación, la destilación de las olefinas de C4 separadas de acuerdo con el procedimiento de la invención.

65 La figura 3 es una tabla que muestra una secuencia en ciclo del procedimiento de adsorción (A) para separar selectivamente las olefinas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

La figura 4 es una vista esquemática de otro procedimiento de la presente invención que comprende el procedimiento híbrido de un procedimiento de adsorción (A) y un procedimiento de destilación (B).

5 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

[0013] La presente invención proporciona un procedimiento de producción de 1-buteno de acuerdo con las características de la reivindicación 1 y la reivindicación 2.

10 [0014] El procedimiento de adsorción utilizado en el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo preferiblemente una en una secuencia de etapa de adsorción, etapa de aclarado y etapa de desorción en un periodo de tiempo predeterminado en más de tres torres de adsorción, respectivamente, de tal manera que una parte de la misma etapa se solapa a la otra entre las torres.

15 [0015] Preferiblemente, el procedimiento de adsorción utilizado en el procedimiento de la presente invención incluye además una etapa de despresurización simultánea de la descarga del residuo de componente de parafina presente en las torres de adsorción antes de la etapa de aclarado de olefinas.

20 [0016] También preferiblemente, el procedimiento de la presente invención incluye además una etapa de igualación de presión en la que los componentes de parafina presentes en el interior de la torre de adsorción después de la finalización de la etapa de adsorción se transfieren a la otra torre de adsorción que acaba de completar la etapa de desorción mediante la conexión de las dos torres de adsorción de modo que la presión de las torres de adsorción se iguala.

25 [0017] También preferiblemente, el procedimiento de la presente invención incluye además una etapa de despresurización simultánea de descarga de los componentes de parafina presentes en las torres de adsorción después de la reducción de la presión a través de la etapa de igualación de la presión, y una etapa de presurización que presuriza la torre de adsorción a la presión de adsorción mediante la introducción de la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 en la torre de adsorción parcialmente presurizada a través de la etapa de igualación de la presión.

30 [0018] También preferiblemente, el adsorbente selectivo de olefina para su uso en el procedimiento de adsorción del procedimiento de la presente invención es un adsorbente de un complejo π que forma un complejo π selectivamente con olefinas, zeolita de tipo X o zeolita de tipo Y, y preferiblemente zeolita de tipo 13X.

35 [0019] También preferiblemente, el adsorbente para su uso en el procedimiento de adsorción del procedimiento de la presente invención es un hidrocarburo de C5 o hidrocarburo de C6.

40 [0020] También preferiblemente, en el procedimiento de adsorción del procedimiento de la presente invención, el desorbente separado de la torre de destilación de olefina/desorbente y la torre de destilación de parafina/desorbente se recircula en la torre de adsorción.

45 [0021] También preferiblemente, en el procedimiento de adsorción del procedimiento de la presente invención, la presión de trabajo de la torre de adsorción en el procedimiento de separación de olefina/parafina de C4 es de 1 a 10 atm (presión absoluta) y la temperatura es 20°C a 150°C.

50 [0022] La presente invención también proporciona una instalación de adsorción y una torre de destilación para la separación del 1-buteno de olefinas de C4 descargadas de la torre de destilación (D2) en la instalación de adsorción.

55 [0023] Además, la presente invención proporciona un aparato para la separación del 1-buteno de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 que tiene las características de la reivindicación 10.

60 [0024] Preferiblemente, la instalación de adsorción del aparato de la presente invención incluye además una válvula (7) en el conducto (4) conectado a la torre de destilación (D1).

65 [0025] Además, el aparato de la presente invención puede incluir más de tres torres de adsorción que están adaptadas para llevar a cabo una secuencia de etapa de adsorción, etapa de limpieza y etapa de desorción en un periodo de tiempo predeterminado en tres torres de adsorción, respectivamente, de tal manera que una parte de la misma etapa se solapa a la otra entre las torres.

60 **Modo para la invención**

[0026] La descripción detallada de la invención con referencia a los dibujos es la siguiente.

65 [0027] La figura 1 es una vista esquemática de la constitución del procedimiento para separar olefinas de C4 de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 de acuerdo con la presente invención. El procedimiento de la presente

invención comprende un procedimiento de adsorción para la separación de la mezcla de olefinas/parafinas de C4 y un procedimiento de destilación para la separación de 1-buteno de alta pureza de la mezcla gaseosa de olefinas de C4 separadas del procedimiento de adsorción. La mezcla de olefinas/parafinas de C4 se introduce en el procedimiento de adsorción a través del conducto (1). Los componentes de parafina que no fueron adsorbidos en los adsorbentes de la mezcla de olefinas/parafinas de C4 se descarga a través del conducto (2), y los componentes de olefina adsorbidos se desorben por los desorbentes y se introducen en el procedimiento de destilación (B) a través del conducto (3). Si mezcla gaseosa de olefinas que contiene 1-buteno y 2-buteno, junto con una pequeña cantidad de isobutano y butano normal, se introduce en el procedimiento de destilación, el 1-buteno y el isobutano que tienen puntos de ebullición más bajos se descargan en la parte superior (conducto (4)) de la torre de destilación y los componentes de butano normal y 2-buteno que tienen puntos de ebullición relativamente más altos se descargan en la parte inferior (conducto (5)) de la torre de destilación. La mezcla gaseosa rica en olefina producida a partir del procedimiento de adsorción tiene un nivel de isobutano de aproximadamente el 0 al 0,5% en peso y del 0 al 5% en peso de butano normal ya que se elimina una gran cantidad de isobutano y butano normal. Si es necesario, se puede eliminar completamente el isobutano y el butano normal.

[0028] El procedimiento híbrido de la presente invención puede describirse con referencia a la figura 2 incluyendo la instalación de adsorción compuesta de tres torres de adsorción y dos torre de destilación y la torre de destilación (B) tal como se indica a continuación.

[0029] La instalación de adsorción utilizada en el aparato de la invención es una instalación para la separación de olefinas de C4 de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4, mediante la realización de una adsorción secuencial repetida, aclarado de las olefinas y etapas de desorción, de manera que se realiza una desorción por desplazamiento con los desorbentes para separar las olefinas de C4 de la mezcla gaseosa, en tres torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3) cargadas con adsorbentes selectivos de olefinas y dos torres de destilación (una torre de destilación (D2) para la separación de olefinas/desorbentes y otra torre de destilación (D1) para la separación de parafinas/desorbentes), que comprende

[0030] la torre de adsorción (AD-1) en la que la parte inferior de la torre está conectada con el conducto de alimentación (1) para la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través de la válvula (1 a), con el conducto (2) de descarga de olefina de C4/desorbente a través de la válvula (2a) que está conectado a la torre de destilación (D2), y con el conducto (3) a través de la válvula (3a) que alimenta una cantidad de olefinas de C4 producidas por la torre de destilación (D2), y en la que la parte superior de la torre está conectada con el conducto (4) a través de la válvula (4a) que introduce parafinas y desorbentes de la etapa de limpieza en la torre de destilación (D1), con el conducto (5) a través de la válvula (5a) que alimenta parafinas y desorbentes descargados de la etapa de adsorción en la torre de destilación (D1), y con el conducto (6) a través de la válvula (6a) que alimenta los desorbentes en la torre de adsorción;

[0031] la torre de adsorción (AD-2) en la que la parte inferior de la torre está conectada con el conducto de alimentación (1) para la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través de la válvula (1 b), con el conducto (2) de descarga de olefina de C4/desorbente a través de la válvula (2b) que está conectado a la torre de destilación (D2), y con el conducto (3) a través de la válvula (3b) que alimenta una cantidad de olefinas de C4 producidas por la torre de destilación (D2), y en la que la parte superior de la torre está conectada con el conducto (4) a través de la válvula (4b) que introduce parafinas y desorbentes de la etapa de limpieza en la torre de destilación (D1), con el conducto (5) a través de la válvula (5b) que alimenta parafinas y desorbentes descargados de la etapa de adsorción en la torre de destilación (D1), y con el conducto (6) a través de la válvula (6b) que alimenta los desorbentes en la torre de adsorción;

[0032] la torre de adsorción (AD-3) en la que la parte inferior de la torre está conectada con el conducto de alimentación (1) para la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través de la válvula (1 c), con el conducto (2) de descarga de olefina de C4/desorbente a través de la válvula (2c) que está conectado a la torre de destilación (D2), y con el conducto (3) a través de la válvula (3c) que alimenta una cantidad de olefinas de C4 producidas por la torre de destilación (D2), y en la que la parte superior de la torre está conectada con el conducto (4) a través de la válvula (4c) que introduce parafinas y desorbentes de la etapa de limpieza en la torre de destilación (D1), con el conducto (5) a través de la válvula (5c) que alimenta parafinas y desorbentes descargados de la etapa de adsorción en la torre de destilación (D1), y con el conducto (6) a través de la válvula (6c) que alimenta los desorbentes en la torre de adsorción;

[0033] la torre de destilación (D1) que separa las parafinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3); y

[0034] la torre de destilación (D2) que separa las olefinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3).

[0035] La torre de destilación (B) en la presente invención es una torre de destilación para la separación de 1-buteno de alta pureza de una mezcla gaseosa de olefinas de C4 producida a partir de la instalación de adsorción.

[0036] La figura 2 es una vista esquemática del aparato de producción de 1-buteno a partir de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 de acuerdo con la presente invención. La instalación de adsorción del aparato de la presente invención comprende tres torres de adsorción para la separación de olefinas de C4 a través de adsorción selectiva y dos torres de destilación para la separación de olefinas de C4/desorbentes y parafinas de C4/desorbentes, respectivamente. El procedimiento básico de la torre de adsorción utilizado en la presente invención incluye una etapa de adsorción para adsorber selectivamente olefinas de C4 de la alimentación, una etapa de aclarado de olefinas de C4 para la eliminación de una pequeña cantidad de parafinas de C4 adsorbidas junto con olefinas de C4; y una etapa de desorción de olefinas de C4 usando los desorbentes, y el procedimiento puede incluir además una etapa de igualación de la presión, una etapa de despresurización simultánea, y una etapa de presurización. El desorbente descargado de la etapa de adsorción junto con olefinas o parafinas se separa en la torre de destilación y, a continuación, se recicla en la torre de adsorción. Los desorbentes preferibles son hidrocarburo de C5 o hidrocarburo de C6 que tienen una gran diferencia en el punto de ebullición del de la mezcla de C4.

[0037] Una operación en ciclo del procedimiento de adsorción puede describirse con referencia a la figura 2 en base a la figura 3, que incluye las etapas de funcionamiento de todo el procedimiento de adsorción preferible tal como se indica a continuación.

[0038] La mezcla gaseosa que contiene olefinas/parafinas de C4 se introduce en la torre de adsorción (AD-1) cargada con adsorbentes selectivos de olefinas a través del conducto (1) y la válvula (1a) para adsorber olefinas de C4 sobre los mismos (etapa de adsorción), y la corriente de parafinas libre de olefinas separada de la mezcla se introduce junto con los desorbentes retenidos en la torre de adsorción antes de la etapa de adsorción en la torre de destilación (D1) a través del conducto (5) y la válvula (5a) para separar las parafinas y los desorbentes. La torre de adsorción (AD-2) lleva a cabo la etapa de desorción de los componentes de olefina (etapa de desorción) con el desorbente, mientras que la torre de adsorción (AD-1) lleva a cabo la etapa de adsorción. Los desorbentes utilizados en la etapa de desorción se obtienen de la parte inferior de la torre de destilación (D1) y la torre de destilación (D2) y se introducen en la torre de adsorción (AD-2) a través del conducto (6) y la válvula (6b). Las olefinas descargadas con los desorbentes se introducen en la torre de destilación (D2) a través de la válvula (2a) y el conducto (2) para separar las olefinas y los desorbentes. A la torre de adsorción (AD-3) se suministra una parte de las olefinas separadas de la torre de destilación (D2) a través del conducto (3) y la válvula (3c) para eliminar una pequeña cantidad de parafinas adsorbidas junto con las olefinas para la mejora de la pureza de las olefinas (etapa de aclarado de olefinas de C4). En ese momento, el gas descargado desde la torre de adsorción (AD-3) se introduce en la torre de destilación (D1) a través de la válvula (4c) y el conducto (4).

[0039] La torre de adsorción (AD-1) a alta presión, que acaba de llevar a cabo la etapa de adsorción, está conectada con la torre de adsorción (AD-2) a baja presión a través de la válvula (4a) y el conducto (4) y, de este modo, se lleva a cabo un procedimiento (etapa de igualación de la presión) que permite que las presiones de las dos torres sean la misma. Durante la etapa de igualación de la presión, la válvula (7) está cerrada. La torre de adsorción (AD-3) después de la etapa de aclarado lleva a cabo una etapa de desorción de recuperación de olefinas mediante la introducción de los desorbentes en la misma a través del conducto (6) y la válvula (6c). Las olefinas descargadas junto con los desorbentes de la torre de adsorción (AD-3) se envían a la torre de destilación (D2) a través de la válvula (2c) y el conducto (2) y, de este modo, se separan del desorbente.

[0040] Además, en el procedimiento de adsorción, la torre de adsorción (AD-1), después de la etapa de igualación de la presión, se despresuriza a través de la válvula (4a) y el conducto (4), y en ese momento, se introduce el gas descargado en la torre de destilación (D1) (etapa de despresurización simultánea). Durante la despresurización simultánea de la torre de adsorción (AD-1), se introduce una mezcla gaseosa de C4 en la torre de adsorción (AD-2) a través del conducto (1) y la válvula (1b) y la torre de adsorción (AD-2) lleva a cabo una etapa de aumento de la presión (etapa de presurización) hasta la presión de adsorción. En ese momento, la torre de adsorción (AD-3) continúa llevando a cabo la etapa de desorción.

[0041] La torre de adsorción (AD-1), que acaba de terminar la etapa de despresurización simultánea, lleva a cabo una etapa de aclarado de olefinas de C4, la torre de adsorción (AD-2) lleva a cabo la etapa de adsorción, y la torre de adsorción (AD-3) continúa llevando a cabo la etapa de desorción.

[0042] De este modo, cada torre de adsorción lleva a cabo una etapa de adsorción secuencial – etapa de igualación de la presión - etapa de despresurización simultánea – etapa de aclarado de olefinas de C4 - etapa de desorción - etapa de igualación de la presión - etapa de presurización.

[0043] La etapa de igualación de la presión, la etapa de despresurización simultánea o la etapa de presurización se pueden omitir de la constitución del procedimiento dependiendo de la presión de procesamiento de la etapa de adsorción.

[0044] Además, tal como se puede ver en la figura 4, la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 en primer lugar puede destilarse para dar una corriente rica en isobutano/1-buteno y una corriente rica en butano normal/2-buteno y, a continuación, la corriente rica en isobutano/1-buteno resultante puede alimentarse en el procedimiento de

adsorción para obtener 1-buteno de alta pureza, en lugar de obtener 1-buteno de alta pureza mediante en primer lugar el procesamiento de la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través del procedimiento de adsorción para separar las olefinas de C4 y, a continuación, la separación de 1-buteno de las olefinas de C4 resultantes a través del procedimiento de destilación. En este caso, las parafinas, es decir, isobutano y olefinas, es decir, 1-buteno, se separan mediante el mismo procedimiento descrito en dicho procedimiento de adsorción.

5 Ejemplo 1

10 [0045] Tal como se muestra en la figura 1, se introdujo la mezcla gaseosa de C4 (tabla 2) en el procedimiento de adsorción para separar las olefinas y parafinas de C4 y, a continuación, las olefinas de C4 separadas se introdujeron en el procedimiento de destilación para producir 1-buteno. El procedimiento de adsorción se llevó a cabo por la instalación de la figura 2 de acuerdo con las constituciones del procedimiento de la figura 3. Con la secuencia en ciclo, tal como se muestra en la figura 3, mediante la utilización del aparato tal como se muestra en la figura 2, se realizó un experimento para separar olefinas de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 utilizando una 15 zeolita de tipo 13X como adsorbente para la separación de olefinas/parafinas y utilizando una mezcla gaseosa de C5 como desorbente. Las composiciones de la mezcla gaseosa de C4 y de la mezcla gaseosa de C5 se muestran en la tabla 2. La mezcla gaseosa de C4 se introdujo en el procedimiento de adsorción en las condiciones de 60°C, 2,000 20 mmHg y velocidad de flujo de 1675 ml/min. Una parte del gas que contenía olefina de alta pureza obtenido de la parte superior de la destilación (D2), tal como se muestra en la figura 2, se utilizó en la etapa de aclarado de olefinas de C4, y el flujo de aclarado fue de 300 ml/min. El gas que contenía olefina de alta pureza obtenido del procedimiento de adsorción se introdujo en la torre de destilación que tenía una bandeja de 115 etapas y así se obtuvo el 99,54% en peso de 1-buteno con un rendimiento del 99,54% en peso a una relación de reflujo de 9. La 25 composición de los productos obtenidos de cada uno de los conductos de acuerdo con el procedimiento de la figura 1 se presenta en la tabla 3.

25 [0046] Tabla 2

[Tabla 2]

| [Tabla] | |
|---|-------------------------|
| Composición de la mezcla gaseosa de C4 y desorbente | |
| Componentes de la mezcla gaseosa | Composición (% en peso) |
| Iso-butano | 4,73 |
| Butano normal | 15,3 |
| 1-Buteno | 50,0 |
| Trans-2-buteno | 19,0 |
| Cis-2-buteno | 10,4 |
| Componentes traza | 0,57 |
| Componentes de desorbentes | Composición (% en peso) |
| Pentano normal | 80,65 |
| Iso-pentano | 18,69 |
| Ciclopentano | 0,56 |
| Componentes traza | 0,10 |

30 [0047] Tabla 3

[Tabla 3]

| Componentes | Rendimiento del procedimiento obtenido del Ejemplo 1 | | | | | | | | | |
|----------------|--|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|
| | ml/min | % en peso | ml/min | % en peso | ml/min | % en peso | ml/min | % en peso | ml/min | % en peso |
| Isobutano | 4,73 | | 21,02 | | 0,16 | | 0,26 | | | traza |
| Butano normal | 15,3 | | 69,97 | | 2,23 | | 0,06 | | | 5,86 |
| 1-Buteno | 50,0 | | 6,73 | | 60,52 | | 99,52 | | | 0,72 |
| Trans-2-buteno | 19,0 | | 2,27 | | 22,15 | | 0,15 | | | 58,94 |
| Cis-2-buteno | 10,4 | | 0,9 | | 12,90 | | 1ppm | | | 34,47 |
| Total | 1675 | | 375 | | 1300 | | 27,20 | | | 16,18 |

[0048] Con el fin de comparar el procedimiento de la presente invención con el procedimiento del procedimiento existente, se presentan en la tabla 4 el rendimiento y la pureza del 1-buteno obtenido por el procedimiento híbrido compuesto del procedimiento de adsorción y el procedimiento de destilación de acuerdo con la presente invención y los de 1-buteno obtenido solamente por destilación tal como se describe en la patente de Estados Unidos No. 4.718.986. El procedimiento de destilación existente comprendía una serie de dos torres de destilación y estas torres tenían un número de etapas de 120 y 115 respectivamente, relación de reflujo de 103 y 9 (en base mísica). El número de etapas de la torre de destilación utilizada en el procedimiento híbrido del procedimiento de adsorción y el procedimiento de destilación fue de 115 y la relación de reflujo fue de 9. El rendimiento incrementado por el procedimiento híbrido de acuerdo con la presente invención, y también los costes de instalación y los costes de operación se reducen debido a la reducción de una torre de destilación con un gran número de etapas y una alta relación de reflujo.

[0049] Tabla 4

[Tabla 4]

| [Tabla] Rendimiento y pureza mediante el procedimiento existente y el procedimiento de la invención | | |
|--|------------------------|--------------------|
| | Producción (% en peso) | Pureza (% en peso) |
| Procedimiento existente (dos torres de destilación) | 91,35 | 99,50 |
| Torre de adsorción + torre de destilación | 93,00 | 99,58 |

Aplicabilidad industrial

[0050] La presente invención es útil en la reducción de la pérdida de 1-buteno, en la eliminación de isobutano y aumento del rendimiento de 1-buteno en la separación de 1-buteno usando el procedimiento híbrido que consiste en el procedimiento de adsorción y el procedimiento de destilación, tal como se ha demostrado en los Ejemplos de la presente invención, ya que una parte del butano normal se elimina en el momento de la eliminación del isobutano y por lo tanto disminuye la concentración del butano normal introducido en la torre de destilación para la producción de 1-buteno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de 1-buteno mediante la separación de olefinas de C4 de una mezcla gaseosa compuesta de olefinas/parafinas de C4 a través de la desorción por desplazamiento con desorbentes y, a continuación, la destilación de las olefinas de C4 separadas, en un aparato que incluye una instalación de adsorción compuesta de tres torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) cargadas con adsorbentes que adsorben olefinas selectivamente y dos torres de destilación que son una torre de destilación (D2) para la separación de olefinas/desorbentes y otra torre de destilación (D1) para la separación de parafinas/desorbentes, y una torre de destilación para la obtención de 1-buteno mediante la destilación de olefinas de C4 producidas a partir de la instalación de adsorción, comprendiendo el procedimiento:
- 5 un procedimiento de adsorción que incluye una etapa de adsorción para introducir la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 en las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) cargadas con adsorbente selectivo de olefinas para adsorber olefinas en los adsorbentes, descargar las parafinas no adsorbidas y los desorbentes retenidos en la torre de adsorción a la torre de destilación (D1) para la separación de parafinas y los desorbentes a través la salida de las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3);
- 10 una etapa de aclarado de olefinas de C4 para eliminar una pequeña cantidad de parafinas adsorbidas junto con olefinas en los adsorbentes mediante la introducción de una parte de olefinas de C4 de alta pureza resultantes del procedimiento de destilación de olefinas/desorbentes en las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) después de completar la etapa de adsorción e incrementando así la pureza de las olefinas;
- 15 una etapa de desorción para la obtención de olefinas de alta pureza mediante la introducción de desorbentes en las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) después de completar la etapa de aclarado para desorber las olefinas de C4 e introducir la mezcla de olefinas/desorbentes en la torre de destilación (D2) para la separación de las olefinas y los desorbentes; y
- 20 una etapa de destilación para la producción de 1-buteno mediante la destilación de las olefinas de C4 obtenidas en el procedimiento de adsorción, en el que dichas etapas secuenciales de adsorción, aclarado de olefinas y desorción se realizan repetidamente en cada una de las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3), y en el que cada una de las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) se hace funcionar para realizar una etapa diferente con respecto a la otra al mismo tiempo.
- 25
- 30 2. Procedimiento para la producción de 1-buteno mediante la destilación de una mezcla gaseosa compuesta de olefinas/parafinas de C4 para obtener una mezcla gaseosa de butano normal y 2-buteno y una mezcla gaseosa de isobutano y 1-buteno, y mediante la desorción por desplazamiento con desorbentes en el aparato que comprende tres torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) cargadas con adsorbentes que adsorben 1-buteno selectivamente y dos torres de destilación que son una torre de destilación (D2) para la separación de olefinas/desorbentes y otra torre de destilación (D1) para la separación de parafinas/desorbentes, comprendiendo el procedimiento:
- 35 una etapa de destilación de una mezcla gaseosa compuesta de olefinas/parafinas de C4 para obtener una mezcla gaseosa de butano normal/2-buteno y una mezcla gaseosa de isobutano/1-buteno, una etapa de adsorción para introducir la mezcla gaseosa de 1-buteno/isobutano en las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) cargadas con los adsorbentes para adsorber 1-buteno y descargar isobutano no adsorbido y los desorbentes retenidos en la torre de adsorción a la torre de destilación (D1) para la separación de isobutano y los desorbentes a través de la salida de las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3);
- 40 una etapa de aclarado de 1-buteno para eliminar una pequeña cantidad de isobutano adsorbido junto con 1-buteno e incrementando así la pureza de 1-buteno mediante la introducción de una parte de 1-buteno de alta pureza resultante de la torre de destilación (D2) para la separación de 1-buteno/desorbentes en las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) después de completar la etapa de adsorción; y
- 45 una etapa de desorción para obtener 1-buteno de alta pureza mediante la introducción de desorbentes en las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) después de completar la etapa de aclarado de 1-buteno para desorber el 1-buteno e introducir la mezcla de 1-buteno/desorbentes en la torre de destilación (D2) para la separación de 1-buteno y los desorbentes;
- 50 en el que dichas etapas secuenciales de adsorción, limpieza y desorción se llevan a cabo repetidamente, y en el que cada una de las torres de adsorción (AD-1, AD-2, AD-3) se hace funcionar para realizar una etapa diferente con respecto a la otra al mismo tiempo.
- 55
3. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el procedimiento de adsorción puede llevar a cabo una secuencia de una etapa de adsorción, una etapa de aclarado y una etapa de desorción en un periodo de tiempo predeterminado en más de tres torres de adsorción, respectivamente, de manera que una parte de la misma etapa se solapa a la otra entre las torres.
- 60
4. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además: despresurizar simultáneamente las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3) para descargar las parafinas retenidas en las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3) antes del aclarado.
- 65
5. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa de igualación de la presión en la que los componentes de parafina presentes en el interior de cada torre de adsorción (AD-1, AD-2 o AD-3) después de completar la etapa de adsorción se transfieren a la torre de adsorción

(AD-1, AD-2 o AD-3), que acaba de terminar la etapa de desorción, mediante la conexión de las respectivas torres de adsorción (AD-1, AD-2 y/o AD-3), de manera que la presión de las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y/o AD-3) se iguala, y

5 además incluye una etapa de despresurización simultánea de descarga de los componentes de parafina presentes en las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3) después de la reducción de la presión a través de la etapa de igualación de la presión, y una etapa de presurización que presuriza la torre de adsorción (AD-1, AD-2 o AD-3) hasta la presión de adsorción mediante la introducción de la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 en la torre de adsorción (AD-1, AD-2 o AD-3) parcialmente presurizada a través de la etapa de igualación de presión.

10 6. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el desorbente separado de la torre de destilación (D2) de olefina/desorbente y de la torre de destilación (D1) de parafina/desorbente se recicla en la torre de adsorción.

15 7. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente selectivo de olefinas se selecciona entre el adsorbente de un complejo π que forma un complejo π selectivamente con olefinas, adsorbente de zeolita de tipo X o zeolita de tipo Y o adsorbente de zeolita de tipo X o zeolita de tipo Y con intercambio de iones metálicos.

20 8. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de trabajo de las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3) es de 1 a 10 atm (presión absoluta) y la temperatura es de 20°C a 150°C.

25 9. Procedimiento para la producción de 1-buteno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el desorbente es un hidrocarburo de C5 o un hidrocarburo de C6.

30 10. Aparato para la separación de 1-buteno de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 mediante la realización de etapas secuenciales repetidas de adsorción, aclarado de olefinas y desorción para separar olefinas de C4 de la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4, de manera que se realiza una desorción por desplazamiento con desorbentes, en una instalación de adsorción que incluye tres torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3) cargadas con adsorbentes que adsorben olefinas selectivamente y dos torres de destilación, que son una primera torre de destilación (D1) para la separación de parafinas/desorbentes y una segunda torre de destilación (D2) para la separación de olefinas/desorbentes y mediante la destilación de las olefinas de C4 separadas en una tercera torre de destilación (B) para separar 1-buteno de las olefinas de C4, comprendiendo dicho aparato

35 la primera torre de adsorción (AD-1) en la que la parte inferior de la torre (AD-1) está conectada con el conducto de alimentación (1) para la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través de la válvula (1a), con el conducto (2) de descarga de olefina de C4/desorbente a través de la válvula (2a) que está conectado a la torre de destilación (D2), y con el conducto (3) a través de la válvula (3a) que alimenta una cantidad de olefinas de C4 producidas por la segunda torre de destilación (D2), y en la que la parte superior de la primera torre de adsorción (AD-1) está conectada con el conducto (4) a través de la válvula (4a) que introduce parafinas y desorbentes de la etapa de limpieza en la primera torre de destilación (D1), con el conducto (5) a través de la válvula (5a) que alimenta parafinas y desorbentes descargados de la etapa de adsorción en la primera torre de destilación (D1), y con el conducto (6) a través de la válvula (6a) que alimenta los desorbentes en la primera torre de adsorción (AD-1);

40 la segunda torre de adsorción (AD-2) en la que la parte inferior de la torre (AD-2) está conectada con el conducto de alimentación (1) para la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través de la válvula (1b), con el conducto (2) de descarga de olefina de C4/desorbente a través de la válvula (2b) que está conectado a la segunda torre de destilación (D2), y con el conducto (3) a través de la válvula (3b) que alimenta una cantidad de olefinas de C4 producidas por la segunda torre de destilación (D2), y en la que la parte superior de la segunda torre de adsorción (AD-2) está conectada con el conducto (4) a través de la válvula (4b) que introduce parafinas y desorbentes de la etapa de limpieza en la primera torre de destilación (D1), con el conducto (5) a través de la válvula (5b) que alimenta parafinas y desorbentes descargados de la etapa de adsorción en la primera torre de destilación (D1), y con el conducto (6) a través de la válvula (6b) que alimenta los desorbentes en la segunda torre de adsorción (AD-2);

45 la tercera torre de adsorción (AD-3) en la que la parte inferior de la torre (AD-3) está conectada con el conducto de alimentación (1) para la mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4 a través de la válvula (1c), con el conducto (2) de descarga de olefina de C4/desorbente a través de la válvula (2c) que está conectado a la segunda torre de destilación (D2), y con el conducto (3) a través de la válvula (3c) que alimenta una cantidad de olefinas de C4 producidas por la segunda torre de destilación (D2), y en la que la parte superior de la tercera torre de adsorción (AD-3) está conectada con el conducto (4) a través de la válvula (4c) que introduce parafinas y desorbentes de la etapa de limpieza en la primera torre de destilación (D1), con el conducto (5) a través de la válvula (5c) que alimenta parafinas y desorbentes descargados de la etapa de adsorción en la primera torre de destilación (D1), y con el conducto (6) a través de la válvula (6c) que alimenta los desorbentes en la tercera torre de adsorción (AD-3);

50 la primera torre de destilación (D1) adaptada para separar las parafinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3); y la segunda torre de destilación (D2) adaptada para separar las olefinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3); y

55 la segunda torre de destilación (D2) adaptada para separar las olefinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3); y

60 la tercera torre de destilación (D3) adaptada para separar las olefinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3); y

65 la cuarta torre de destilación (D4) adaptada para separar las olefinas de C4 y desorbentes introducidos desde las torres de adsorción (AD-1, AD-2 y AD-3); y

la tercera torre de destilación (B) adaptada para separar 1-buteno mediante la destilación de las olefinas de C4 de la segunda torre de destilación (D2).

- 5 11. Aparato para la separación de 1-buteno de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4, según la reivindicación 10, en el que la instalación de adsorción comprende además una válvula (7) para el conducto (4) guiada a la torre de destilación (D1).
- 10 12. Aparato para la separación de 1-buteno de una mezcla gaseosa de olefinas/parafinas de C4, según la reivindicación 10, en el que el aparato incluye más de tres torres de adsorción estando adaptadas para llevar a cabo la secuencia de la etapa de adsorción, etapa de aclarado de olefinas y etapa de desorción en un periodo de tiempo predeterminado en tres torres de adsorción, respectivamente, de modo que una parte de la misma etapa se solapa a la otra entre las torres.