

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 242**

51 Int. Cl.:

C07C 7/10	(2006.01)
C07C 11/167	(2006.01)
B01J 19/24	(2006.01)
C07C 5/09	(2006.01)
C07C 7/00	(2006.01)
C07C 7/167	(2006.01)
B01D 1/30	(2006.01)
B01D 11/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2013 PCT/US2013/060515**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14055249**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2013 E 13843770 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2903956**

54 Título: **Proceso de extracción de butadieno**

30 Prioridad:

04.10.2012 US 201261709581 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2018

73 Titular/es:

**LUMMUS TECHNOLOGY LLC (100.0%)
1515 Broad Street
Bloomfield NJ 07003-3096, US**

72 Inventor/es:

**BRUMMER, ROBERT JOHN;
SCHWINT, KEVIN JOHN y
DWYER, THOMAS ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 242 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 extracción de butadieno

5 Las realizaciones descritas en la presente se refieren a la recuperación de butadieno a partir de una corriente de hidrocarburo mixto. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente se refieren a la recuperación de butadieno a partir de una corriente de hidrocarburo C₄ mixta, que integra la hidrogenación selectiva pos- extracción con la preparación de la alimentación de la unidad de extracción de butadieno para mejorar la eficiencia y rentabilidad de los procesos para la recuperación de butadieno.

Antecedentes

10 El butadieno es una sustancia química base importante y se usa, por ejemplo, para preparar cauchos sintéticos (homopolímeros de butadieno, estireno-butadieno-caucho o caucho de nitrilo) o para preparar terpolímeros termoplásticos (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno). El butadieno también se convierte en sulfolano, cloropreno y 1,4-hexametilendiamina (a través de 1,4-diclorobuteno y adiponitrilo). La dimerización de butadieno también permite generar vinilciclohexeno, que se puede deshidrogenar para formar estireno.

15 El butadieno se puede preparar a partir de hidrocarburos saturados mediante procesos de refinación o mediante procesos de craqueo térmico (craqueo con vapor de agua), en cuyo caso la nafta se usa típicamente como materia prima. En el curso del refinado o craqueo con vapor de nafta, se obtiene una mezcla de metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno, propino, aleano, butenos, butadieno, butinos, metilaleno, hidrocarburos C₄ y superiores.

20 Los procesos típicos para recuperar butadieno de corrientes de C₄ mixtas incluyen procesos de destilación extractiva, que pueden incorporar el uso de disolventes selectivos. Los ejemplos de procesos de destilación extractiva se encuentran, por ejemplo, en las patentes US Nros 7.393.992, 7.482.500, 7.226.527, 4.310.388 y 7.132.038, entre otras.

25 Los procesos de recuperación de butadieno típicamente usan sistemas de destilación extractiva de 3 o 4 columnas para separar una corriente de C₄ mixta en fracciones de producto, que incluyen una corriente de componentes livianos/butano/butenos (producto Refinado-1), un producto de butadieno bruto, que se pueden enviar a un sistema de destilación convencional para purificación adicional, y corrientes de acetileno C₃ (propino) y acetileno C₄, que se pueden enviar por ejemplo, a una unidad de hidrogenación selectiva.

30 Los acetilenos C₃ y C₄ se pueden hidrogenar selectivamente corriente abajo del proceso de recuperación de butadieno para formar olefinas y dienos útiles. La formación de oligómeros de olefina (aceite verde) puede resultar durante tales procesos de hidrogenación. El procesamiento de los C₄ crudos a temperaturas elevadas mediante destilación extractiva y convencional también puede producir la formación de dímeros y oligómeros, tales como vinilciclohexano. En otros procesos para la recuperación de butadieno, la totalidad de una corriente de C₄ crudo se puede pasar a través de un reactor de hidrogenación selectiva para hidrogenar selectivamente los acetilenos corriente arriba de la destilación extractiva. Después de tales sistemas de hidrogenación, es típico separar los subproductos oligoméricos de "aceite verde" de los productos de hidrocarburos deseados usando un separador comúnmente denominado columna de aceite verde.

35 Además de las corrientes de acetileno, los componentes de 1,2-butadieno y C₅+ también se recuperan de los procesos de separación de butadieno. También se pueden producir otras corrientes residuales durante los diversos procesos de recuperación de butadieno. Por ejemplo, la vaporización de butadieno puede requerir la eliminación de componentes no vaporizados de un tambor vaporizador.

40 El documento US 4.049.742 A describe la recuperación de 1,3-butadieno con la ayuda de un disolvente selectivo de una mezcla de hidrocarburos C₄ que contiene 1,3-butadieno, hidrocarburos que son más solubles en el disolvente selectivo que el 1,3-butadieno, que incluye acetilenos y posiblemente 1,2-butadieno e hidrocarburos C₅, e hidrocarburos que son menos solubles en el disolvente selectivo que el 1,3-butadieno. El proceso de extracción es seguido por hidrogenación catalítica selectiva de acetilenos para hidrogenar selectivamente los acetilenos, y la corriente después de la hidrogenación se recicla a la mezcla de C₄ de partida. Otros documentos relacionados con la recuperación de 1,3-butadieno basados en un proceso de extracción seguido de un proceso de hidrogenación catalítica son los documentos US 3.293.316 A, US 2003/181772 A1 y US 7.393.992 B2.

Síntesis

50 Las realizaciones descritas en la presente proporcionan procedimientos mejorados para recuperar butadieno a partir de corrientes de hidrocarburos C₄ mezclados. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente proporcionan la recuperación de butadieno a partir de una corriente de hidrocarburo C₄ mixta, que integra la hidrogenación selectiva pos-extracción con la preparación de la alimentación de la unidad de extracción de butadieno para mejorar la eficiencia y rentabilidad de los procesos para la recuperación de butadieno. Dicha integración puede proporcionar una o más de las siguientes ventajas, que incluyen una disminución de rechazo de 55 1,2-butadieno, una reducción en el número de corrientes residuales, una reducción en los requerimientos de energía global, y/o una reducción en el número total de recipientes o unidades las operaciones requeridas para realizar las

separaciones, cada una de las cuales puede mejorar la eficiencia y la rentabilidad de los procesos para la recuperación de butadieno.

En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente se refieren a un proceso para recuperar butadieno de una fracción C₄. El proceso puede incluir: alimentar una fracción de hidrocarburo que contiene butanos, butenos, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, acetilenos C₄, acetilenos C₃, e hidrocarburos C₅₊ a una unidad de extracción de butadieno; recuperar de la unidad de extracción de butadieno una fracción de 1,3-butadieno, una fracción de acetileno C₃, una fracción de acetileno C₄, una o más fracciones que comprenden los butanos butenos, y una fracción que comprende el 1,2-butadieno y los hidrocarburos C₅₊; hidrogenar selectivamente al menos una de la fracción de acetileno C₃ y la fracción de acetileno C₄ para producir un efluente hidrogenado que comprende subproductos de olefinas, dienos y oligómeros; alimentar el efluente hidrogenado y la fracción que comprende el 1,2-butadieno y los hidrocarburos C₅₊ a un separador para recuperar una fracción pesada que comprende los hidrocarburos C₅₊ y los subproductos oligoméricos y una fracción de componentes livianos que comprende las olefinas, dienos, y 1,2-butadieno; y alimentar la fracción de componentes livianos a la unidad de extracción de butadieno.

Otros aspectos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas, en las que se definen realizaciones del proceso.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo simplificado de un proceso para la recuperación de butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente.

La Figura 2 es un diagrama de flujo simplificado de un proceso para la recuperación de butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente.

La Figura 3 es un diagrama de flujo simplificado de un proceso para la recuperación de butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente.

La Figura 4 es un diagrama de flujo simplificado de un proceso para la recuperación de butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente.

Descripción detallada

Las realizaciones descritas aquí se refieren a la recuperación de butadieno a partir de corrientes de hidrocarburos C₄ mixtos. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente se refieren a la mejora de las operaciones de procesos de extracción de butadieno acoplados a una o más unidades de hidrogenación selectiva corriente abajo.

La fracción C₄ para usar como mezcla de partida en los presentes procesos es una mezcla de hidrocarburos que tiene predominantemente cuatro átomos de carbono por molécula. Las fracciones C₄ se obtienen, por ejemplo, en la preparación de etileno y/o propileno por craqueo térmico o catalítico de una fracción de petróleo, tal como gas de petróleo licuado, nafta liviana o gas oil. Las fracciones de C₄ también se pueden obtener mediante la deshidrogenación catalítica (deshidrogenación oxidativa y/o no oxidante) de n-butano y/o n-butenos. Las fracciones C₄ resultantes generalmente incluyen butanos, n-butenos, isobutenos, 1,3-butadieno y pequeñas cantidades de hidrocarburos C₃ y C₅, que incluyen metilacetileno, así como butinos, en particular 1-butino(etilacetileno) y butenino(vinilacetileno). El contenido de 1,3-butadieno es generalmente de 5 a 80% en peso. Por ejemplo, un cracker o una unidad de CATADIENE pueden contener de 15 a 17% de butadieno, en peso. Otras corrientes de alimentación mixtas de C₄ pueden contener cantidades mayores o menores de butadieno. Cuando está presente en la corriente de alimentación mixta, el vinilacetileno se puede hidrogenar selectivamente al producto de 1,3-butadieno deseado antes de alimentar la corriente mixta de C₄ a la unidad de extracción de butadieno. En algunas realizaciones, la corriente de hidrocarburo C₄ mixta se puede proporcionar, por ejemplo, mediante al menos uno de craqueo, deshidrogenación oxidativa y deshidrogenación no oxidativa de una corriente de hidrocarburo C₄ que comprende butano en uno o más reactores de deshidrogenación para producir una corriente de gas producto que comprende butano, buteno y butadieno.

La fracción de hidrocarburo descrita anteriormente, que contiene butanos, butenos, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, acetilenos C₄, acetilenos C₃ e hidrocarburos C₅₊, se alimenta a una unidad de extracción de butadieno para la separación y recuperación de los diversos hidrocarburos, incluyendo una o más fracciones livianas/butanos/butenos (comúnmente denominado como un producto de Refinado 1), una fracción de 1,3-butadieno, una fracción de acetilenos C₃ (propino), una fracción de acetilenos C₄, que puede incluir una porción del 1,2-butadieno, y una fracción pesada, que puede incluir una porción del 1,2-butadieno y los hidrocarburos C₅₊. En algunas realizaciones, los dímeros de butadieno se pueden formar corriente arriba de la unidad de extracción de butadieno o durante el procesamiento de la fracción de hidrocarburo dentro de la unidad de extracción de butadieno. Los componentes de vinilciclohexeno se pueden recuperar con la fracción pesada, o se pueden recuperar como una fracción separada que contiene vinilciclohexeno.

El 1,2-butadieno en consecuencia se puede recuperar en dos fracciones, la fracción pesada y la fracción de los

acetilenos C_4 . Por ejemplo, 20-80% de la alimentación de 1,2-butadieno se puede recuperar en la fracción pesada, y 80-20% de la alimentación de 1,2-butadieno se puede recuperar en la fracción de acetilenos C_4 , que depende de las condiciones en la unidad de extracción de butadieno y el disolvente usados, entre otros factores.

5 La fracción de acetilenos C_4 y/o la fracción de acetilenos C_3 se pueden alimentar a un reactor de hidrogenación corriente abajo o procesarse adicionalmente para producir los productos finales deseados. La hidrogenación de la fracción de acetileno C_3 y/o la fracción de acetileno C_4 se puede usar para producir olefinas, tales como propileno y/o butenos. La hidrogenación excesiva puede dar como resultado la producción de alcanos, y los subproductos del proceso de hidrogenación pueden incluir subproductos oligómeros (el ya mencionado "aceite verde"). Los subproductos oligoméricos se eliminan posteriormente del efluente hidrogenado en un separador, tal como una
10 columna de aceite verde, y los productos de hidrogenación olefínicos y parafínicos se pueden recuperar.

En procesos anteriores, la fracción pesada recuperada en la unidad de extracción de butadieno típicamente se envía al combustible o se recicla a un cracker u otros procesos corriente arriba. La fracción pesada también puede incluir cantidades menores de disolvente, tales como N metilpirrolidona (NMP) o inhibidores de polimerización, tales como terc-butil catecol, que pueden actuar como un veneno de catalizador de hidrogenación. Por lo tanto, hasta el
15 momento no era deseable alimentar la fracción pesada, que incluye 1,2-butadieno, a una unidad de hidrogenación corriente abajo para la conversión del 1,2-butadieno en productos finales valiosos, tales como butenos, debido al gasto de pretratamiento requerido para eliminar las impurezas no deseadas. Sin embargo, se ha descubierto que el coprocesamiento de la fracción pesada y el efluente del reactor de hidrogenación en el separador (columna de aceite verde) puede proporcionar un medio eficiente para reducir el número de corrientes residuales. La fracción pesada y el efluente del reactor de hidrogenación se pueden alimentar al separador, donde los subproductos oligoméricos y los hidrocarburos C_{5+} se pueden recuperar como una fracción del fondo y el 1,2-butadieno se puede recuperar como un producto de cabeza junto con los productos de hidrogenación olefínicos y parafínicos. Los productos de cabeza se pueden reciclar de nuevo a la unidad de extracción de butadieno para la recuperación de los productos de hidrogenación olefínicos y parafínicos con sus respectivas fracciones (por ejemplo, Refinado 1).
20

25 El funcionamiento del sistema de esta manera puede reciclar 1,2-butadieno a través de la unidad de extracción de butadieno, lo que permite que la concentración de 1,2-butadieno se acumule de manera que el 1,2-butadieno en la alimentación de hidrocarburos a la unidad de extracción de butadieno salga por la fracción de acetileno C_4 . En otras palabras, el equilibrio de masa de 1,2-butadieno para el sistema global se mantiene ya que la cantidad de 1,2-butadieno en la fracción de acetileno C_4 es aproximadamente igual a la cantidad de 1,2-butadieno en la alimentación de la fracción de hidrocarburo.
30

En algunas realizaciones, como se indicó anteriormente, la fracción de acetileno C_4 se puede usar como la alimentación o un componente de alimentación al reactor de hidrogenación para la conversión de los acetilenos C_4 en dienos y olefinas C_4 valiosos. El funcionamiento del sistema de esta manera también puede reciclar 1,2-butadieno en los productos pesados a través de la unidad de extracción de butadieno, lo que permite que la concentración de
35 1,2-butadieno se acumule de manera que el 1,2-butadieno en la alimentación de hidrocarburo a la unidad de extracción salga por la fracción de acetileno C_4 y posteriormente se hidrogena. En otras palabras, el equilibrio de masa de 1,2-butadieno para el sistema global se mantiene ya que la cantidad de 1,2-butadieno hidrogenado en el reactor de hidrogenación selectiva puede ser aproximadamente igual a la cantidad de 1,2-butadieno en la alimentación de la fracción de hidrocarburo. Cuando la fracción pesada y los acetilenos C_4 se procesan de esta manera, se puede reducir el número de corrientes residuales, se puede reducir el volumen de desechos (el 1,2-butadieno hidrogenado) y se pueden producir y recuperar productos finales valiosos (nuevamente, el 1,2-butadieno hidrogenado). Encaminar las corrientes de esta manera también permite efectivamente que las impurezas no deseadas salgan con la fracción de fondo recuperada del separador de aceite verde, de este modo se minimiza o evita el contacto de estas impurezas con el catalizador de hidrogenación.
40

45 La columna de aceite verde también se puede usar para obtener eficiencia con respecto a la vaporización de alimentación en algunas realizaciones. Como se indicó anteriormente, el producto de cabeza de la columna de aceite verde se puede enviar a la unidad de extracción de butadieno. La alimentación de hidrocarburos C_4 se alimenta típicamente a la unidad de extracción de butadieno como un vapor, y se debe vaporizar antes de alimentarse a la unidad de extracción de butadieno. Una porción de la alimentación de hidrocarburo C_4 mixta se puede alimentar a la columna de aceite verde como reflujo. De esta manera, se puede eliminar la necesidad de un condensador y un sistema de reflujo para la columna de aceite verde, eliminar por completo los requerimientos de enfriamiento para los productos de cabeza de la columna de aceite verde. Además, la entrada de calor a la columna de aceite verde reduce la energía requerida en el sistema de vaporización para la vaporización de la porción de la alimentación de hidrocarburo C_4 mixta que se usa como reflujo.
50

55 La vaporización de la alimentación de hidrocarburos C_4 se puede realizar usando uno o más intercambiadores de calor (vaporizadores) y por ejemplo, uno o más tambores de vaporización en algunas realizaciones. Los oligómeros formados durante el proceso de vaporización y/o los productos pesados en la alimentación de hidrocarburos mixtos se pueden acumular como un líquido en los tambores de vaporización. Algunos C_4 deseados también se pueden acumular en la fase líquida. En algunas realizaciones, el líquido de los tambores de vaporización se puede usar como la corriente de reflujo alimentada a la columna de aceite verde. De esta manera, lo que típicamente es una corriente residual de purgado se puede usar como una corriente de proceso, lo que permite las eficiencias
60

energéticas indicadas anteriormente así como la recuperación de componentes C_4 valiosos que de otro modo se podrían perder en la corriente de purga de residuos de vaporización. El uso del líquido del tambor de vaporización como reflujo también proporciona la consolidación de componentes pesados, recuperados como una única corriente residual en los fondos de la columna de aceite verde.

- 5 Como se indicó anteriormente, los componentes de vinilciclohexeno se pueden recuperar con la fracción pesada, o se pueden recuperar como una fracción separada que contiene vinilciclohexeno. Cuando los componentes de vinilciclohexeno se recuperan con la fracción pesada, la alimentación de la fracción pesada a la columna de aceite verde permite que el vinilciclohexeno también se recupere en los producto de fondo de la columna de aceite verde. Cuando el vinilciclohexeno se recupera como una fracción separada que contiene vinilciclohexeno en la unidad de extracción de butadieno, esta fracción también se puede alimentar a la columna de aceite verde para combinar los componentes pesados para la recuperación en una única corriente residual.

10 Con referencia ahora a la Figura 1, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para recuperar butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente. Una alimentación de hidrocarburo mixta que incluye 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, butanos, butenos, metil acetileno, vinil acetileno e hidrocarburos C_{5+} se alimenta a través de la línea de flujo 2 a una unidad de extracción de butadieno 4, que puede incluir, por ejemplo, un vaporizador de alimentación, un lavador principal, un rectificador, una columna pos-lavador y columnas de destilación convencionales, entre otras operaciones unitarias (no ilustradas). En la unidad de extracción de butadieno 4, los componentes de alimentación se separan en varias corrientes de producto, que incluyen una fracción de 1,3-butadieno 6, una fracción de refinado 1 (butanos y butenos) 8, una fracción de metil acetileno 10, una fracción de vinilacetileno 12, y una fracción pesada 14 que incluye 1,2-butadieno e hidrocarburos C_{5+} . La fracción de vinil acetileno 12 puede incluir tanto vinil acetileno como 1,2-butadieno.

15 Una o ambas corrientes de vinilacetileno y metilacetileno 10, 12 se pueden poner en contacto posteriormente con hidrógeno, alimentado por la línea de flujo 16, sobre un catalizador de hidrogenación selectiva en un reactor de hidrogenación 18 para la conversión de los acetilenos contenidos en las respectivas corrientes en dienos, olefinas y parafinas, que se pueden recuperar como un efluente a través de la línea de flujo 20.

20 Además de los productos de hidrogenación deseados, los oligómeros se pueden producir y recuperarse en el efluente 20. Para separar los productos de hidrogenación deseados de los oligómeros, el efluente 20 se alimenta a una columna de aceite verde 22 junto con la fracción pesada 14, donde los oligómeros y componentes C_{5+} se recuperan como una fracción de fondo 24 y los dienos, olefinas y parafinas, que incluyen 1,2-butadieno contenido en la fracción pesada, se recuperan como una fracción de cabeza 26. Aunque no se ilustra, las separaciones en la columna de aceite verde 22 se pueden facilitar mediante el uso de un rehervidor y un sistema de condensación superior. En algunas realizaciones, se puede recuperar una fracción de vinilciclohexeno 28 de la unidad de extracción de butadieno 4 y enviarla a la columna de aceite verde 22. La fracción de fondo 24 es, por lo tanto, una corriente de residuo consolidado que incluye productos pesados y oligómeros.

25 Los productos de hidrogenación deseados (dienes, olefinas, y/o parafinas) en el efluente 20 y el 1,2-butadieno en la fracción 14 se recuperan en la fracción de cabeza 26, que posteriormente se alimenta a la unidad de extracción de butadieno 4 para separar los productos de hidrogenación junto con la alimentación de hidrocarburos mezclados 2. El 1,2-butadieno recircula a través del sistema de esta manera. El 1,2-butadieno también sale de la unidad de extracción de butadieno 4 por medio de la fracción de acetileno de vinilo 12. La recirculación de butadieno a través de las líneas de flujo 14 y 26 da como resultado una cierta acumulación de butadieno dentro del sistema. Sin embargo, el consumo de 1,2-butadieno en el reactor de hidrogenación 18 proporciona una salida para el 1,2-butadieno, de manera que se pueda cumplir el equilibrio de masas total para el 1,2-butadieno y no se produce una acumulación excesiva de 1,2-butadieno dentro de la unidad de extracción de butadieno 4,

30 Con referencia ahora a la Figura 2, se ilustra un diagrama de flujo del proceso simplificado para recuperar butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente, donde los número iguales representan partes iguales. En esta realización, una porción de la alimentación de hidrocarburo mixto 30 se puede alimentar como un reflujo a la columna de aceite verde 22. La porción restante de la alimentación de hidrocarburo mixto se puede alimentar a la unidad de extracción de butadieno 4 para el procesamiento como se describió anteriormente. Los componentes de C_4 en la porción de reflujo 30 pueden facilitar la separación de los oligómeros y los productos pesados alimentados por las líneas de flujo 14, 20, 28, y se vaporizan y recuperan en fracciones de cabeza 26. De esta manera el sistema de condensación superior para la columna de aceite 22 se pueden eliminar, donde los vapores se envían directamente a la unidad de extracción de butadieno 4 para su procesamiento, y se proporciona el reflujo necesario a través de una porción de la alimentación de hidrocarburos mixta. Los costos de capital y los costos operacionales por lo tanto, se pueden reducir. También se observa que la disminución en los requerimientos de carga de calor en la sección de vaporización de alimentación de la unidad de extracción de butadieno 4 está compensada por los requerimientos de calor en la columna de aceite verde 22.

35 Con referencia ahora a la Figura 3, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para recuperar butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente, donde los números similares representan partes similares. Como un método alternativo para proporcionar reflujo a la columna de aceite verde, la alimentación de hidrocarburo mixto 2 se puede alimentar al sistema vaporizador de alimentación 32 de la unidad de extracción de butadieno 4. El

sistema de vaporización de alimentación 32 puede incluir un tambor de vaporización 34 y uno o más intercambiadores de calor (vaporizadores de alimentación) 36, 38 para vaporizar la alimentación de hidrocarburos mixtos. La alimentación vaporizada se recupera mediante la línea de flujo 40 y se alimenta junto con la fracción de cabeza 26 al sistema de extracción de butadieno (el preabsorbedor, pre-fraccionamiento, lavador principal u otros componentes según corresponda para el esquema de procesamiento específico utilizado en la unidad de extracción de butadieno 4. Los componentes pesados y otros, posiblemente que incluyen varios hidrocarburos C_4 , que no se vaporizan se acumulan en el tambor de vaporización 34. Estos componentes acumulados se alimentan posteriormente a través de la línea de flujo 42 como reflujo a la columna de aceite verde 22. De esta manera, la corriente residual de purga 42 del tambor de vaporización 34 se puede usar beneficiosamente como una corriente de reflujo, y los componentes pesados y oligómeros en las corrientes 42, 14, 20, 28 se pueden consolidar en una corriente residual única, y similar a la realización de la Figura 2, el sistema de cabeza para la columna de aceite verde 22 se puede eliminar.

Con referencia ahora a la Figura 4, se ilustra un diagrama de flujo de proceso simplificado para recuperar butadieno de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente, donde los números iguales representan partes iguales. En esta realización, se ilustra la integración de la hidrogenación selectiva posterior a la extracción y la extracción de butadieno usando destilación extractiva y convencional.

Una alimentación mixta de hidrocarburos 2, que incluye butanos, butenos, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, metil acetileno, vinil acetileno e hidrocarburos C_{5+} , se puede alimentar a un sistema de vaporización de alimentación 32 de la unidad de extracción de butadieno 4. El sistema de vaporización de alimentación 32 puede incluir un tambor de vaporización 34 y uno o más intercambiadores de calor (vaporizadores de alimentación) 36, 38 para vaporizar la alimentación de hidrocarburos mixtos. La alimentación vaporizada se recupera a través de la línea de flujo 40 y se alimenta a la columna de lavado principal 44. En la columna de lavado principal 44, la alimentación vaporizada se pone en contacto con un disolvente, tal como NMP, y los butanos y butenos se separan de los más solubles 1,3-butadieno, 1,2-butadieno, metilacetileno, vinilacetileno e hidrocarburos C_{5+} . Los butanos y los butenos se recuperan como una fracción de cabeza 8 (Refinado 1). El disolvente enriquecido, que incluye los hidrocarburos disueltos, se recupera de la columna de lavado principal 44 como una fracción de fondo 46.

La fracción de fondo 46 se alimenta posteriormente al rectificador 48 a al menos parcialmente para desgasificar el disolvente enriquecido. Todos los butanos y butenos disueltos, así como otros componentes livianos, se pueden recuperar del rectificador 48 como fracción de cabeza 50, que puede volver a procesarse en el lavador principal 44. Metil acetileno y butadienos, que incluyen tanto 1,2-butadieno como 1, El 3-butadieno, y los hidrocarburos C_{5+} se pueden recuperar del rectificador 48 como una extracción lateral 52, y un disolvente desgasificado, que puede contener diversos componentes C_4 que incluyen 1,2-butadieno y vinilacetileno, se puede recuperar del rectificador 48 como fracción de fondo 54.

La fracción de fondo 54 se puede alimentar a un desgasificador y columna de enfriamiento 56, para la separación del disolvente, los componentes C_4 arrastrados, y una fracción de vinil acetileno, que también puede incluir 1,2-butadieno. Los vapores C_4 se pueden recuperar del desgasificador y la columna de enfriamiento 56 como una fracción de cabeza 58, que se puede comprimir mediante el compresor 60 y reciclarse al rectificador 48. La fracción de vinil acetileno se puede retirar del desgasificador y la columna de enfriamiento 56 como una fracción de extracción lateral 62, lavar con agua alimentada por la línea 64 en el lavador de acetileno 66, y recuperar como la fracción de vinilacetileno 12. El disolvente desgasificado y enfriado se puede recuperar del desgasificador y la columna de enfriamiento 56 como fracción de fondo 68 para reciclar y alimentar a la columna de lavado principal 44 y columna de lavado posterior 70, donde los hidrocarburos en la fracción de extracción lateral 52 se pueden separar del disolvente. Se puede recuperar el disolvente de la columna de lavado posterior 70 como una fracción de fondo 72 reciclada al rectificador 48, y se puede recuperar una corriente de producto de butadieno crudo de la columna de lavado posterior 70 como una fracción de cabeza 74.

El producto bruto de butadieno (fracción de cabeza 75) sale de la sección de destilación extractiva y luego se alimenta a una columna de destilación de metilacetileno 76, donde se recupera metil acetileno como una fracción de cabeza. La fracción de fondo 78 contiene 1,3-butadieno, 1,2-butadieno e hidrocarburos más pesados, y se alimenta al fraccionador de butadieno 80. Se recupera 1,3-butadieno que tiene una pureza superior a 99,6% a partir de la columna de butadieno 80 como una fracción de cabeza 6, y el 1,2-butadieno y los productos pesados se recuperan como una fracción de fondo 14.

Las corrientes de vinil acetileno y metilacetileno 10, 12, así como también la fracción de 1,2-butadieno 14, se pueden procesar tal como se describe con respecto a la Figura 1. Las corrientes de vinil acetileno y metil acetileno 10, 12 se ponen en contacto con hidrógeno, se alimenta por medio de la línea de flujo 16, sobre un catalizador de hidrogenación selectiva en un reactor de hidrogenación 18 para la conversión de los acetilenos contenidos en las respectivas corrientes a dienos, olefinas y parafinas, que se puede recuperar como un efluente a través de la línea de flujo 20. El reactor de hidrogenación 18 puede ser cualquier tipo de reactor conocido por los expertos en la técnica y puede contener cualquier catalizador de hidrogenación apropiado para realizar la hidrogenación selectiva deseada.

Además de los productos de hidrogenación deseados, los oligómeros se pueden producir y recuperar en el efluente

20. Para separar los productos de hidrogenación deseados de los oligómeros, el efluente 20 se alimenta a una columna de aceite verde 22 junto con la fracción pesada 14, donde los oligómeros y los componentes C₅₊ se recuperan como una fracción de fondo 24 y los dienos, olefinas y parafinas, incluido el 1,2-butadieno contenidos en la fracción pesada, se recuperan como una fracción de cabeza 26. Aunque no se ilustra, las separaciones en la columna de aceite verde 22 pueden facilitar mediante el uso de un rehervidor y un sistema de condensación superior. En algunas realizaciones, una fracción de vinilciclohexeno 28 se puede recuperar de la unidad de extracción de butadieno 4 y enviarse a la columna de aceite verde 22. La fracción de fondo 24 es, por lo tanto, una corriente de residuos consolidada que incluye productos pesados y oligómeros. Los productos de hidrogenación deseados (dienes, olefinas, y/o parafinas) en el efluente 20 y el 1,2-butadieno en la fracción 14 se recuperan en la fracción de cabeza 26, que luego se alimenta a la unidad de extracción de butadieno 4 para separar los productos de hidrogenación a lo largo de la alimentación de hidrocarburos mixta 2.

Los disolventes útiles en el proceso como se ilustra en la Figura 4 pueden incluir butirolactona, nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, metoxipropionitrilo, cetonas tales como acetona, furfural, amidas alifáticas inferiores sustituidas con N-alquilo tales como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, N-formilmorfolina, amidas cíclicas sustituidas con N-alquilo (lactamas) tales como N-alquilpirrolidonas, especialmente N-metilpirrolidona (NMP). En algunas realizaciones, se usan amidas alifáticas inferiores sustituidas con alquilo o amidas cíclicas sustituidas con N-alquilo, dimetilformamida, acetonitrilo, furfural o NMP.

En algunas realizaciones, también es posible usar mezclas de estos extractantes entre sí, por ejemplo de NMP y acetonitrilo, mezclas de estos extractantes con codisolventes y/o terc-butil-éteres, por ejemplo, metil terc-butil éter, etil terc-butil éter, propil terc-butil éter, n- o isobutil terc-butil éter. En otras realizaciones, NMP puede estar en solución acuosa, con desde 0 hasta aproximadamente 20% en peso de agua, o con desde 7 hasta 10% en peso de agua, o con 8 hasta 8,5% en peso de agua en otras realizaciones.

Ciertos aspectos de los procesos ilustrados en las Figuras 1-4 se han descrito con respecto a la recuperación de butadieno usando un proceso de destilación extractiva y convencional, tal como el uso de NMP acuosa como disolvente (proceso de tipo BASF). Las realizaciones descritas en la presente también pueden proporcionar beneficios similares a otros procesos de recuperación de butadieno acoplados a un reactor de hidrogenación aguas abajo, como un proceso de extracción por solvente DMF (Nippon Zeon) o un proceso de separación acuosa y extracción de acetonitrilo (Shell, LyondellBassell Industries), cada uno de los cuales produce fracciones de hidrocarburos similares (refinado 1, acetileno, 1,3-butadieno y productos pesados, que pueden incluir 1,2-butadieno). Por lo tanto, las unidades de extracción de butadieno usadas en las realizaciones descritas en la presente pueden incluir uno o más de los siguientes aparatos: un preabsorbedor; una columna de pre- fraccionamiento; un sistema depurador/extractor de alimentación; una columna de lavado principal; un rectificador; una columna de lavado posterior; un fraccionador de acetileno; un fraccionador de butadieno; un lavador de acetileno; un sistema de purificación de solvente; y un desgasificador y columna de enfriamiento; y otras unidades como pueden ser conocidas por los expertos en la materia.

Como se describió anteriormente, las realizaciones descritas en la presente proporcionan procesos mejorados para recuperar butadieno a partir de corrientes de hidrocarburos C₄ mixtas. Más específicamente, las realizaciones descritas en la presente proporcionan la recuperación de butadieno a partir de una corriente de hidrocarburo C₄ mezclada, integración de hidrogenación selectiva posterior a la extracción con una preparación de alimentación de la unidad de extracción butadieno para mejorar la eficiencia y rentabilidad de los procedimientos para la recuperación de butadieno. Dicha integración puede proporcionar ventajosamente una o más de las siguientes ventajas, que incluyen una disminución de rechazo de 1,2-butadieno, una reducción en el número de corrientes residuales, una reducción en los requerimientos de energía global, y/o una reducción en el número total de recipientes o unidades las operaciones requeridas para realizar las separaciones, cada una de las cuales puede mejorar la eficiencia y la rentabilidad de los procesos para la recuperación de butadieno.

Aunque la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, los expertos en la técnica, que tienen el beneficio de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras formas de realización que no se apartan del alcance de la invención como se describe en la presente. En consecuencia, el alcance de la invención debería estar limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para recuperar 1,3-butadieno de una fracción C₄, que comprende:
 alimentar una fracción de hidrocarburo (2) que contiene g butanos, butenos, 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, acetilenos C₄, acetilenos C₃, e hidrocarburos C₅₊ en una unidad de extracción de butadieno (4);
- 5 recuperar de la unidad de extracción de butadieno (4) una fracción de 1,3-butadieno (6), una fracción de acetileno C₃ (10), una fracción de acetileno C₄ (12), una o más fracciones que comprenden los butanos y butenos (8), y una fracción (14) que comprende el 1,2-butadieno y los hidrocarburos C₅₊;
- hidrogenar selectivamente al menos uno de la fracción de acetileno C₃ y la fracción de acetileno C₄ (10, 12) para producir un efluente hidrogenado (20) que comprende subproductos de olefinas, dienos y oligómeros;
- 10 alimentar el efluente hidrogenado (20) y la fracción (14) que comprende el 1,2-butadieno y los hidrocarburos C₅₊ a un separador (22) para recuperar una fracción pesada (24) que comprenden los hidrocarburos C₅₊ y los subproductos oligoméricos y una fracción de componentes livianos (26) que comprende las olefinas, dienos, y 1,2-butadieno; y
 alimentar la fracción de componentes livianos (26) a la unidad de extracción de butadieno (4).
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la fracción de acetileno C₄ (12) comprende acetilenos C₄ y 1,2-butadieno.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que una cantidad de 1,2-butadieno en la fracción de acetileno C₄ (12) es aproximadamente igual a una cantidad del 1,2-butadieno en la fracción de hidrocarburo (2).
4. El proceso de la reivindicación 2, en el que la fracción de acetileno C₄ (12) se alimenta a la etapa de hidrogenación selectiva, y en el que una cantidad de 1,2-butadieno consumida por medio de la hidrogenación selectiva es aproximadamente igual a una cantidad del 1,2-butadieno en la fracción de hidrocarburo (2).
- 20 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el vinilciclohexeno se produce en la unidad de extracción de butadieno (4) o está presente en la fracción de hidrocarburo (2), el proceso además comprende:
 recuperar una fracción (28) que comprende el vinilciclohexeno de la unidad de extracción de butadieno (4); y
 alimentar la fracción de vinilciclohexeno (28) al separador (22), en el que el vinilciclohexeno se recupera del
 25 separador (22) en la fracción pesada.
6. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende:
 alimentar al menos una porción (30) de la fracción de hidrocarburo (2) la separador (22) como un reflujo;
 vaporizar al menos una porción de la fracción de hidrocarburo (30) alimentada al separador (22);
 30 recuperar la porción vaporizada con la fracción de componentes livianos para alimentar la unidad de extracción de butadieno (4).
7. El proceso de la reivindicación 6, en el que el reflujo comprende solo la fracción de hidrocarburo (2) o una porción de la misma y en el que la fracción de componentes livianos se recupera como una fase de vapor alimentada a la unidad de extracción de butadieno (4).
8. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende:
 35 vaporizar una porción de la fracción de hidrocarburo (2) en un sistema de vaporización (32); recuperar una fracción de vapor (40) del sistema de vaporización (32);
 recuperar una fracción líquida (42) del sistema de vaporización (32);
 alimentar la fracción líquida recuperada (42) al separador (22) como un reflujo.
9. El proceso de la reivindicación 8, que además comprende:
 40 Vaporizar al menos una porción de la fracción líquida (42) alimentada al separador (22); y recuperar la porción vaporizada con la fracción de componentes livianos para alimentar la unidad de extracción de butadieno (4).
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que la fracción que comprende 1,2-butadieno e hidrocarburos C₅₊ además comprende al menos uno de N-metilpirrolidona (NMP) y terc-butil catecol (TBC).
- 45 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que la unidad de extracción de butadieno (4) comprende uno o más de los siguientes:

- un pre-absorbedor;
 - una columna de pre-fraccionamiento;
 - un sistema depurador/extractor de alimentación;
 - una columna de lavado principal;
 - 5 un rectificador;
 - una columna de lavado posterior;
 - un fraccionador de acetileno;
 - un fraccionador de butadieno;
 - un lavador de acetileno;
 - 10 un sistema de purificación de solvente; y
 - una desgasificador y columna de enfriamiento.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 o 5, en el que la alimentaron de la fracción de hidrocarburo (2) a una unidad de extracción de butadieno (4) comprende:
- alimentar la fracción de hidrocarburo (2) a un sistema de vaporización (32); y
- 15 recuperar una fracción de vapor (40) del sistema de vaporización (32) para alimentar a la unidad de extracción de butadieno (4);
- el proceso además comprende:
- recuperar una fracción líquida del sistema de vaporización (32); y
 - alimentar la fracción líquida recuperada (42) al separador (22) como un reflujo.
- 20 13. El proceso de la reivindicación 12 cuando es dependiente de la reivindicación 2, en el que una cantidad de 1,2-butadieno consumido por medio de la hidrogenación selectiva es aproximadamente igual a una cantidad del 1,2-butadieno en la fracción de hidrocarburo (2).

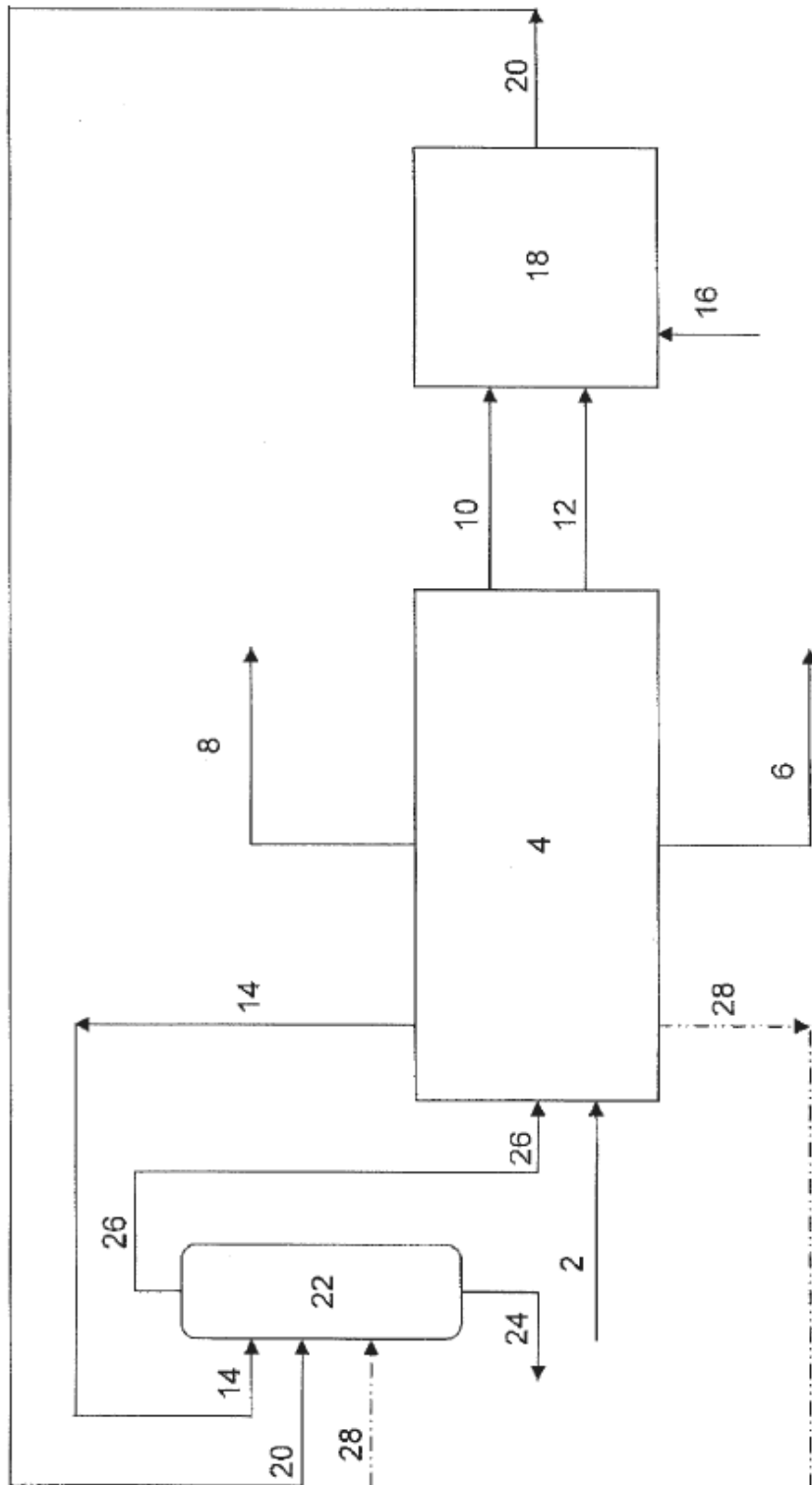


Figura 1

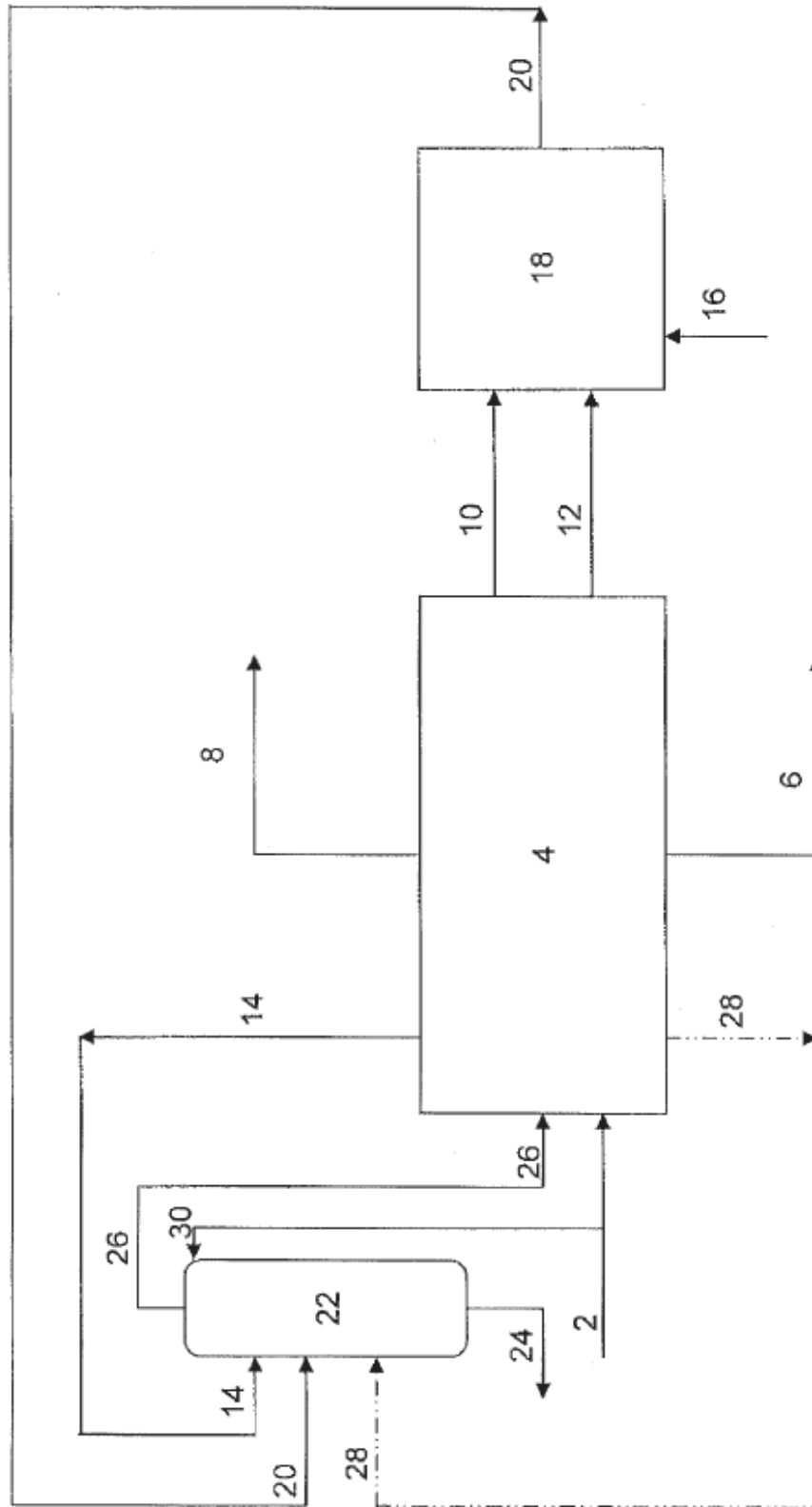


Figura 2

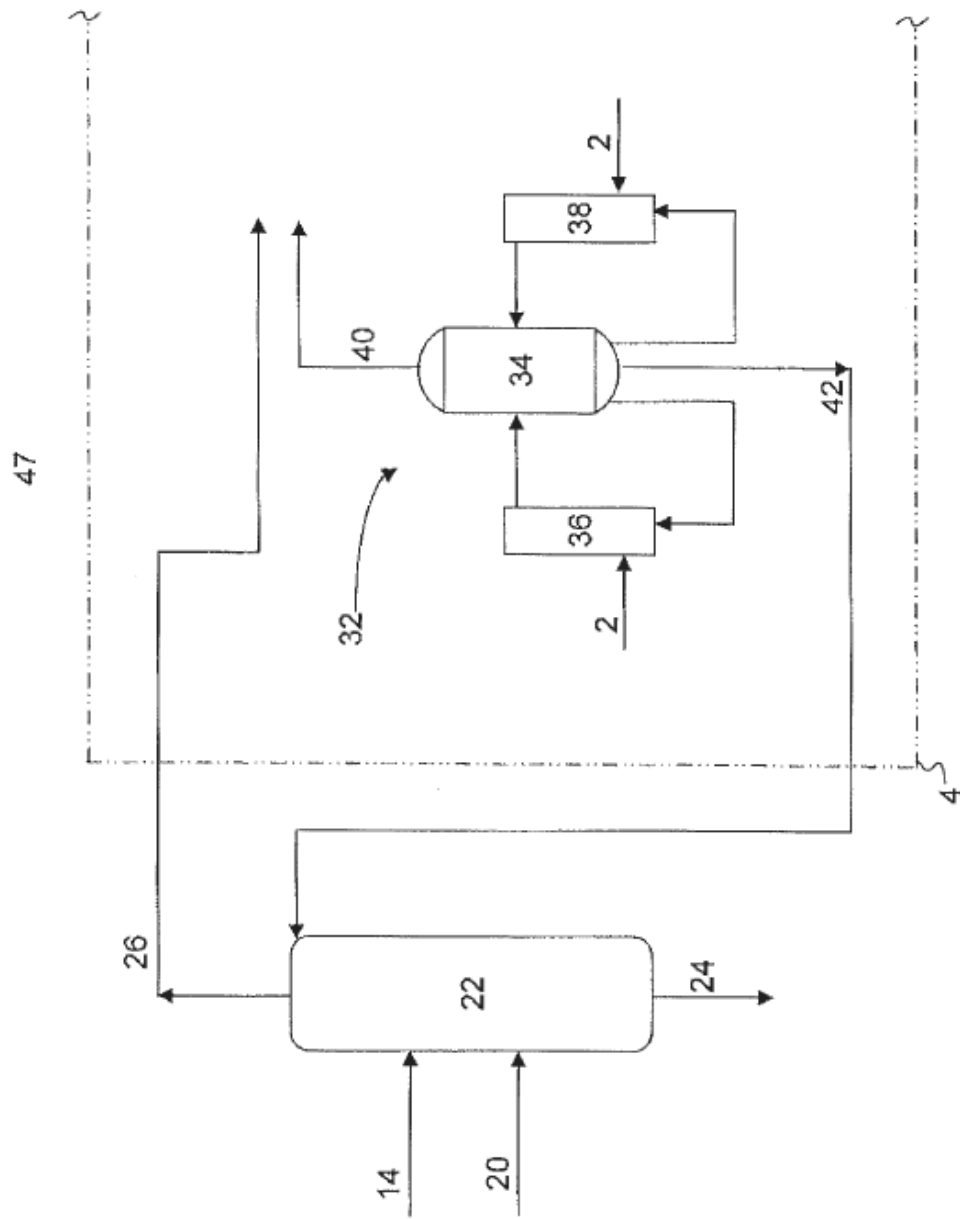


Figura 3

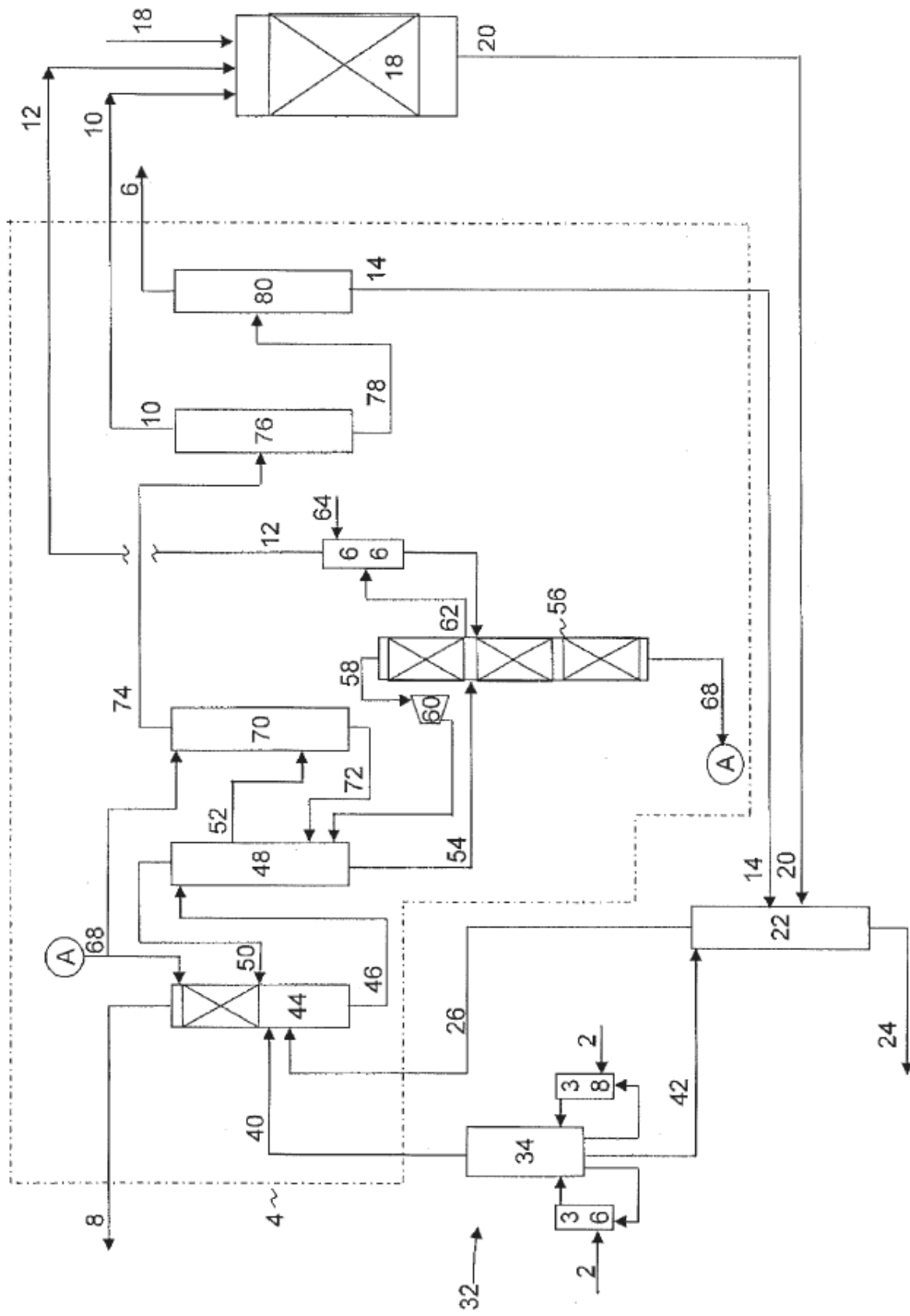


Figura 4