

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 025**

51 Int. Cl.:

**C07C 7/13** (2006.01)

**C07C 11/04** (2006.01)

**C07C 11/06** (2006.01)

**C07C 11/08** (2006.01)

**B01D 53/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2015 PCT/US2015/040602**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16011171**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2015 E 15822770 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3169656**

54 Título: **Ciclo de limpieza con regeneración**

30 Prioridad:

**16.07.2014 US 201414332485**

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

**01.12.2020**

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)**

**100 Park Avenue**

**Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**DOLAN, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

**VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester**

ES 2 797 025 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

Ciclo de limpieza con regeneración

## 5 Campo de la invención

10 El campo de esta invención se refiere al uso de adsorbentes sólidos en la purificación de olefinas. Más particularmente, esta invención se refiere a la purificación mediante el paso de una corriente de proceso olefínico, que contiene pequeñas cantidades de impurezas, a través de un lecho adsorbente particulado y a la regeneración del adsorbente de una manera que mejora la eficiencia del proceso de purificación.

Los procesos de acuerdo con esta invención son particularmente útiles cuando la olefina que se purifica es etileno y/o propileno.

## 15 Antecedentes de la invención

20 Como es bien conocido, las olefinas, o alquenos, son una serie homóloga de compuestos de hidrocarburos caracterizados por tener un doble enlace de cuatro electrones compartidos entre dos átomos de carbono. El miembro más simple de la serie, el etileno, es el químico orgánico de mayor volumen producido en la actualidad. Es importante destacar que las olefinas que incluyen etileno, propileno y pequeñas cantidades de butadieno, se convierten en una multitud de productos intermedios y finales a gran escala, principalmente materiales poliméricos.

25 La producción comercial de olefinas se logra mediante diversos métodos, que incluyen el craqueo catalítico fluido de hidrocarburos, el craqueo de hidrocarburos por corriente, por ejemplo, alcanos, así como también la deshidrogenación de alcanos, entre otros procesos. El craqueo a vapor de los hidrocarburos se realiza mediante el uso de una alimentación que es etano, propano o un líquido hidrocarbonado que varía en el punto de ebullición desde la gasolina ligera de flujo directo hasta el gasóleo. El etano, el propano, las naftas líquidas, o las mezclas de estos son una alimentación preferida para una unidad de craqueo de hidrocarburos. El craqueo de hidrocarburos generalmente se realiza térmicamente en presencia de vapor de dilución en grandes hornos de craqueo. Las condiciones de reacción para el craqueo a vapor se seleccionan para maximizar la producción de olefinas ligeras. Típicamente, el craqueo se practica en una relación en peso de 0,3:1,0 de vapor con respecto al hidrocarburo con la salida del reactor a 760 °C - 870 °C, y ligeramente por encima de 100 kPa de presión (atmosférica).

35 El tipo de materia prima y las condiciones de reacción determinan la mezcla de los productos producidos. Muchos craqueadores a vapor funcionan con alimentación de parafinas ligeras que consisten en etano y propano y similares. Sin embargo, una cantidad significativa de capacidad de craqueo a vapor opera en materias primas que contienen propano y compuestos más pesados. El craqueo a vapor de tales materias primas tiende a producir cantidades significativas de propileno, propano, butenos, y butadieno.

40 Durante el craqueo a vapor, los gases craqueados que emergen de los reactores se enfrían rápidamente para detener reacciones secundarias no deseadas que tienden a destruir olefinas ligeras. Los gases enfriados se comprimen posteriormente y se separan para recuperar las diversas olefinas.

45 La recuperación de los diversos productos olefínicos se realiza habitualmente por destilación fraccionada mediante el uso de una serie de etapas de destilación para separar los diversos componentes. Generalmente, se usa una de las dos secuencias de flujo básicas. Las dos secuencias se denominan habitualmente como la secuencia despropanizadora frontal extrema, comúnmente conocida como 'deprop frontal extrema', o la secuencia desmetanizadora frontal extrema, comúnmente conocida como 'demet frontal extrema'. La separación de los productos de olefina convenientes craqueados a vapor a partir del producto global es conocida, y tales procesos de separación no forman un aspecto de esta invención.

50 La manera en que se obtiene la corriente de olefina que se purificará por la invención no es crítica para esta invención, ya que cualquier método de craqueo de hidrocarburos o proceso de deshidrogenación forma, típicamente, una corriente de olefina que contiene pequeñas cantidades de impurezas que pueden afectar negativamente el procesamiento adicional de olefinas tal como la polimerización.

60 Por ejemplo, las olefinas separadas que se utilizarán adicionalmente como una corriente de alimentación, tal como para la polimerización, independientemente de cómo se formen, típicamente contienen contaminantes tales como compuestos inorgánicos y orgánicos que contienen azufre, compuestos oxigenados, CO<sub>2</sub> y agua, que deben eliminarse a niveles inferiores a aproximadamente 1 ppm para evitar la contaminación del catalizador y la consiguiente reducción en la actividad y/o selectividad en el procesamiento aguas abajo de la corriente de olefina purificada. Los términos "contaminante" e "impurezas" están destinados a ser intercambiables y denotan componentes menores tales como los descritos anteriormente, que tienen un efecto adverso en el procesamiento aguas abajo de una corriente de olefina.

65 La patente de los EE.UU. núm. 6,403,854 (Miller y otros) describe la eliminación de un contaminante oxigenado tal como dimetil éter de una corriente de olefina preparada mediante el contacto de metanol con un catalizador de

5 silicoaluminofosfato (SAPO). El contaminante oxigenado se elimina mediante el enfriamiento de la corriente de olefina en un proceso de enfriamiento de dos etapas. En la primera etapa del proceso, se elimina una porción sustancial del dimetil éter junto con agua condensada como un producto de fondo. En la segunda etapa se elimina el dimetil éter adicional, y la parte superior de olefina se trata adicionalmente para la eliminación de compuestos oxigenados mediante el contacto con un adsorbente.

10 El documento US 7,326,821 describe un proceso altamente eficiente y relativamente simple para eliminar los compuestos oxigenados, particularmente dimetil éter o acetaldehído, más particularmente dimetil éter, a partir de una corriente de olefina. El proceso usa un adsorbente sólido para eliminar la mayoría de los compuestos oxigenados de la corriente de olefinas. El adsorbente puede retener cantidades relativamente grandes de los compuestos oxigenados, mientras que es sustancialmente inerte para convertir el producto olefinico deseado en un subproducto indeseable.

15 Convenientemente, el adsorbente sólido es un tamiz molecular u óxido metálico. El documento US 4,484,933 describe, además, la eliminación de contaminantes de una corriente de etileno. Preferentemente, el adsorbente sólido es un tamiz molecular. El tamiz molecular tiene, preferentemente, una estructura de entramado de al menos 8 anillos. Además, preferentemente, el tamiz molecular es una zeolita. Las zeolitas particularmente preferidas incluyen zeolita X, zeolita Y, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-14, ZSM-17, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-31, ZSM-34, ZSM-41 o ZSM-46. De estas, se prefieren la zeolita X o Y, y la zeolita X es particularmente preferida.

20 El adsorbente sólido puede mantenerse en uso continuo mediante la regeneración del adsorbente después del contacto con la corriente de olefina proporcionada. La regeneración del adsorbente sólido puede realizarse mediante cualquier método convencional. Tales métodos incluyen el tratamiento con una corriente de un gas inerte seco tal como el nitrógeno a temperatura elevada (adsorción por oscilación de temperatura o TSA). En la etapa de regeneración, un regenerante que comprende un fluido caliente se hace pasar a lo largo de la ruta de flujo en una corriente paralela, o más comúnmente, en una dirección a contracorriente. La alta temperatura del regenerante produce un frente de desorción en el lecho que conduce el sorbato desde el material sorbente y dentro de la corriente del regenerante que fluye. Este proceso continúa hasta que el lecho está sustancialmente libre de sorbato, típicamente, como lo indica la aparición de fluido regenerante caliente a la salida del lecho.

25 En tales procesos de TSA, la corriente calentada que sale del adsorbente, y que contiene los contaminantes desorbidos se envía después a un colector de combustible (si es metano) o se quema (si es nitrógeno). Si se usa nitrógeno como el gas de regeneración, entonces ese nitrógeno tiene un valor directo, y si fuera posible recuperar una porción de ese nitrógeno, sería valioso ya que la demanda de nitrógeno podría reducirse mediante el reciclaje del nitrógeno purificado de regreso a la unidad. Alternativamente, si se usa metano como el gas de regeneración, tiene valor purificarlo también para su reutilización, ya que muchas plantas de craqueo a vapor, específicamente aquellas que usan etano como componente primario de alimentación, no generan cantidades suficientes de metano para usar en los sistemas de purificación por regeneración de TSA.

#### 40 Resumen de la invención

La invención se define por las reivindicaciones adjuntas. Se describe un proceso para la regeneración térmica de un adsorbente que contiene uno o más contaminantes adsorbidos de una corriente de olefina mediante un proceso de TSA. El proceso comprende pasar a una temperatura de regeneración elevada un gas inerte de regeneración que está esencialmente libre de contaminantes a través de un lecho del adsorbente, que inicialmente contiene los contaminantes adsorbidos, por lo que los contaminantes adsorbidos se desorben, retirando del lecho adsorbente una corriente de purga efluente que comprende los contaminantes desorbidos y el gas inerte de regeneración, y mediante el paso de la corriente de purga efluente a través de un adsorbente a presión elevada para adsorber los contaminantes de la corriente de purga efluente y producir una corriente de gas de regeneración inerte puro. La corriente de gas de regeneración esencialmente libre de contaminantes puede usarse o combinarse con el gas de regeneración de reposición, para la desorción en el proceso de adsorción por oscilación térmica.

#### Breve descripción de los dibujos

55 La Figura es un diagrama de flujo esquemático del proceso de la presente invención, que ilustra el flujo de alimentación a un sistema de TSA y el uso de un sistema de PSA para limpiar el gas de regeneración con el propósito de su reutilización en el sistema de TSA.

#### Descripción detallada de la invención

60 Esta invención proporciona un proceso para eliminar contaminantes, por ejemplo, compuestos que contienen azufre, que incluye mercaptanos, sulfuros y disulfuros orgánicos tales como COS y CS<sub>2</sub>, y sulfuros inorgánicos tales como H<sub>2</sub>S, compuestos oxigenados orgánicos tales como éteres, ésteres, aldehídos, alcoholes, CO<sub>2</sub> y agua, a partir de una corriente de olefinas. En general, el proceso comprende proporcionar una corriente de olefinas que contiene contaminantes, y después eliminar una mayoría (es decir, más del 50 %) de los contaminantes presentes en la corriente de olefina en un sistema de procesamiento por oscilación térmica o de TSA.

En esta invención, se usa un adsorbente sólido para eliminar los contaminantes a partir de la corriente de olefina. El adsorbente sólido particular tiene las características de alta capacidad de adsorción de contaminantes y baja selectividad acumulativa de oligómeros. Es decir, el adsorbente sólido tiene la capacidad de adsorber una cantidad sustancial de contaminantes a partir de la corriente de olefina, y es esencialmente inerte porque tiene poca o ninguna actividad en la conversión de olefinas en la corriente de olefina a otros productos tales como dímeros de olefina, oligómeros o polímeros (denominados colectivamente como oligómeros). El resultado final al usar el adsorbente sólido de esta invención es que el adsorbente puede eliminar los contaminantes, que incluye los compuestos orgánicos oxigenados tales como el dimetil éter o el acetaldehído, y otros, como se señaló anteriormente, a partir de una corriente de olefina hasta un nivel muy bajo. Además, el adsorbente puede contener una cantidad significativa del material adsorbido, y el adsorbente no reduce significativamente el producto de olefina deseado en la corriente de olefina al hacer que la olefina se convierta en los subproductos de oligómero indeseables.

En una modalidad de la invención, el adsorbente sólido es un tamiz molecular. Todos los materiales de tamiz molecular tienen una estructura tridimensional, entramada de cuatro tetraedros de  $TO_4$  que comparten sus vértices, donde T es cualquier catión tetraédricamente coordinado, tal como el aluminio. Estos tamices moleculares se describen, típicamente, en términos del tamaño del anillo que define un poro, donde el tamaño se basa en el número de átomos de T en el anillo. Otras características del tipo de entramado incluyen la disposición de los anillos que forman una jaula y, cuando está presente, la dimensión de los canales, y los espacios entre las jaulas. Ver van Bekkum, y otros, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Segunda Edición Revisada Completamente y Edición Expandida, Volumen 137, páginas 1-67, Elsevier Science, B. V., Ámsterdam, Holanda (2001).

Los tamices moleculares de poro pequeño, mediano y grande tienen un tipo de entramado de 4 anillos hasta 12 anillos o más. En una modalidad preferida, los tamices moleculares tienen estructuras de 8, 10 o 12 anillos o más grandes y un tamaño de poro promedio en el rango de aproximadamente 3Å a 15Å.

Los tamices moleculares pueden ser amorfos, cristalinos, o una combinación de estos. Los ejemplos incluyen zeolita y tamices moleculares que no son de zeolita, que son del tipo de poro grande, mediano o pequeño. Los ejemplos no limitantes de estos tamices moleculares incluyen los tamices moleculares de poro pequeño, AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG, THO, y formas sustituidas de estos; los tamices moleculares de poro mediano, AFO, AEL, EUO, HEU, FER, MEL, MFI, MTW, MTT, TON, y formas sustituidas de estos; y los tamices moleculares de poro grande, EMT, FAU, y formas sustituidas de estos. Otros tamices moleculares incluyen ANA, BEA, CFI, CLO, DON, GIS, LTL, MER, MOR, MWW y SOD. Los tipos preferidos de tamices moleculares incluyen faujasitas, pentasil, mordenita, beta, VPI, MCM y aluminofosfatos sustituidos tales como SAPO, MeAPO, ELAPO, y ELAPSO. Los ejemplos no limitantes de los tamices moleculares preferidos incluyen zeolita X, zeolita Y, zeolitas 3A, 4A, 5A, 13X, VPI-5, MCM-41, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-14, ZSM-17, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-31, ZSM-34, ZSM-41 y ZSM-46. En una modalidad, el tamiz molecular de la invención es zeolita X o zeolita Y, que incluye zeolita 13X, así como también alúminas o compuestos de alúmina con zeolita X o zeolita Y. También puede añadirse un exceso de soda además de los adsorbentes para reducir la reactividad del componente olefínico como se describe en el documento U.S. 8,147,588 asignado comúnmente a Dolan, y otros.

La corriente de olefina a partir de la que se separa el contaminante de acuerdo con esta invención puede proporcionarse desde cualquier fuente convencional. Tales corrientes de olefina pueden proporcionarse, por ejemplo, a partir del craqueo de las corrientes de petróleo, la reacción catalítica de contaminantes para formar olefinas, o la deshidrogenación de hidrocarburos.

Esta invención es particularmente beneficiosa por, aunque no se limita a, la eliminación de contaminantes a partir de las corrientes de olefinas que se producen en el proceso de craqueo térmico de hidrocarburos. La corriente de olefina es una que se forma mediante tal proceso o cualquier proceso conocido y se ha tratado para eliminar productos no deseados que incluye alcanos  $C_2-C_4$ , productos  $C_{5+}$ , etcétera, tal como se describe en el documento U.S. 5,090,977, que está destinado a ser un ejemplo de tal proceso que puede usarse. En las corrientes de olefinas separadas que resultan, los contaminantes tales como los compuestos oxigenados orgánicos, los compuestos inorgánicos y orgánicos que contienen azufre, el  $CO_2$  y el agua pueden estar presentes en concentraciones menores. La presencia de tales contaminantes, incluso en pequeñas concentraciones, puede causar problemas en el procesamiento adicional de las olefinas (particularmente etileno y/o propileno) de estas corrientes. Por ejemplo, estos contaminantes pueden envenenar muchos catalizadores convencionales formadores de polietileno y polipropileno.

En una modalidad de la invención, la corriente de olefina a partir de la cual van a eliminarse los contaminantes comprende no más de aproximadamente 500 wppm de contaminantes, preferentemente no más de aproximadamente 50 wppm de contaminantes, en base al peso total de la corriente de olefinas. Por supuesto, para que los contaminantes se eliminen de la corriente de olefina, deben estar presente en una cantidad medible. En una modalidad, la corriente de olefina proporcionada contendrá al menos aproximadamente 0,1 ppm de contaminantes; y en otra, al menos aproximadamente 1 ppm de contaminantes, en base al peso total de la corriente de olefina.

En particular, la corriente de olefina que se trata de acuerdo con esta invención contiene etileno, propileno, butileno, o una combinación de estos. Convenientemente, la corriente de olefina contiene al menos aproximadamente 50 % en peso de etileno, propileno, butileno, o una combinación de estos, en base al peso total de la corriente de olefina.

- Preferentemente, la corriente de olefina contiene de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 99+ % en peso de etileno, propileno, butileno, o una combinación de estos, con mayor preferencia de aproximadamente 90 % en peso a aproximadamente 99+ % en peso de etileno, propileno, butileno, o una combinación de estos, en base al peso total de la corriente de olefina.
- 5 En el proceso de la invención, la corriente de olefina contaminada que va a purificarse contiene uno o más contaminantes, más específicamente, uno o más compuestos orgánicos que contienen al menos un átomo de oxígeno. Por lo tanto, los contaminantes incluyen uno o más alcohol(es), preferentemente alcohol(es) alifático(s) donde la porción alifática del alcohol(es) tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, y con la
- 10 máxima preferencia de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de los compuestos oxigenados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, metil etil éter, dimetil éter, dietil éter, diisopropil éter, formaldehído, dimetil carbonato, dimetil cetona, ácido acético y mezclas de estos. Otros contaminantes incluyen compuestos de azufre, tales como H<sub>2</sub>S, mercaptanos, sulfuros y disulfuros como se mencionó anteriormente, CO<sub>2</sub> y agua.
- 15 En esta invención, la eliminación o adsorción de los contaminantes a partir de la corriente de olefina se realiza mediante el uso de uno o más lechos de adsorción. Los lechos pueden disponerse en serie o en paralelo, y pueden ser cualquier tipo de sistema de lecho convencional. Los lechos de adsorción pueden funcionar a temperaturas ambiente o a temperaturas elevadas según sea necesario. El flujo de la corriente de olefina a través de los lechos puede ser hacia arriba o hacia abajo. El proceso de adsorción se realiza en fase gaseosa.
- 20 La temperatura a la que se pone en contacto la corriente de olefina proporcionada con el adsorbente sólido puede variar en un amplio intervalo. En una modalidad, la corriente de olefina proporcionada se pone en contacto con el adsorbente sólido en la fase gaseosa a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C.
- 25 La presión a la que se pone en contacto la corriente de olefina proporcionada con el adsorbente sólido también puede variar en un amplio intervalo. En una modalidad, la corriente de olefina proporcionada se pone en contacto con el adsorbente sólido a una presión de aproximadamente 0,069 kPa-g (0,01 psig) a aproximadamente 3447.379 kPa-g (500 psig).
- 30 La velocidad espacial a la que la corriente de olefina proporcionada se pone en contacto con el adsorbente sólido puede variar ampliamente. Por ejemplo, en una modalidad en la fase gaseosa, la corriente de olefina proporcionada se pone en contacto con el adsorbente sólido a una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de aproximadamente 100 hr<sup>-1</sup> a aproximadamente 20.000 hr<sup>-1</sup>.
- 35 En una modalidad de la invención, la mayoría de los contaminantes presentes en la corriente de olefina proporcionada se eliminan de la corriente de olefina. En particular, el nivel de contaminantes que permanecen en la corriente de olefina purificada debe ser inferior a 10 ppm y, con mayor preferencia, inferior a 1 ppm.
- 40 En esta invención, el adsorbente sólido se regenera con un gas de purga calentado después del contacto con la corriente de olefina proporcionada. Es preferible regenerar el adsorbente sólido antes de que el adsorbente alcance la capacidad de adsorción completa. Es decir, es preferible regenerar el adsorbente sólido justo antes de que se sature por completo. En la saturación completa, se produce la ruptura del contaminante, lo que significa que los contaminantes ya no se adsorben a partir de la corriente de olefina, y que el adsorbente es esencialmente ineficaz en la operación.
- 45 Durante la regeneración de un lecho adsorbente primario, el gas de purga se calienta a temperaturas significativamente más altas que la temperatura de la masa adsorbente, para disminuir la carga de impurezas de equilibrio y facilitar la desorción y purga de los adsorbatos de impurezas a partir del lecho. En general, cuanto más alta sea la temperatura del gas de purga, menor será la cantidad de gas de purga requerida, aunque tales factores como el abuso hidrotérmico del adsorbente y las mayores pérdidas de energía térmica debido a las diferencias adversas entre las temperaturas del
- 50 lecho interno y externo serán tomadas en cuenta por aquellos expertos en la técnica. No es necesario que el gas de purga se caliente durante todo el período de regeneración de la purga en caliente, ya que el calor de la masa adsorbente regenerada en el extremo de entrada del lecho durante la regeneración puede llevarse adelante incluso con gas de purga entrante sin calentar, pero el lecho primario al final de la etapa de regeneración contendrá ventajosamente suficiente energía térmica para que después de la siguiente purga de enfriamiento, el gas de purga efluente sea capaz
- 55 de regenerar el lecho adsorbente auxiliar. Los factores que determinan el logro de este resultado incluyen el tamaño relativo del lecho primario y la carga de impurezas del lecho. Los cálculos de rutina se realizan fácilmente en vista de cualquier sistema de proceso dado para establecer condiciones de proceso adecuadas. En una modalidad de la invención, el adsorbente sólido se regenera a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C.
- 60 La presión a la que tiene lugar la regeneración es favorable, además, para la eliminación eficaz de los contaminantes, preferentemente, a una temperatura a la que los contaminantes se desorben de la estructura de poros del adsorbente, particularmente de la estructura de poros de un tamiz molecular adsorbente. En una modalidad, el adsorbente sólido se regenera a una presión de aproximadamente 0,069 kPa-g (0,01 psig) a aproximadamente 2757.903 kPa-g (400 psig).
- 65

En esta invención, se usa un medio inerte para barrer el adsorbente durante el proceso de regeneración para ayudar a eliminar los contaminantes dentro de la estructura de los poros. La velocidad espacial horaria del gas (GHSV) durante la regeneración no es crítica y puede variar ampliamente. En una modalidad, el adsorbente sólido se regenera a una velocidad espacial horaria del gas de  $10 \text{ h}^{-1}$  a  $5.000 \text{ h}^{-1}$ .

El gas de purga o medio inerte no absorbible empleado puede ser cualquiera de los usados comúnmente en otros procesos de separación por adsorción e incluye hidrógeno, nitrógeno, helio, argón y otros gases inertes y gas combustible definidos como hidrógeno, metano, alcanos superiores o mezclas de estos. Se entenderá que el término "gas de purga no sorbible" se usa en su sentido relativo e incluye materiales que pueden tener cierto grado de afinidad por los tamices moleculares, pero que son fácilmente desplazados del adsorbente por cualquier impureza de la materia prima que es conveniente eliminar. De acuerdo con esta invención, los gases de purga más útiles usados incluyen gas combustible como se definió anteriormente o nitrógeno para regenerar el adsorbente. Las corrientes de nitrógeno y gas combustible para la regeneración son corrientes esencialmente puras que contienen al menos el 99 % en peso del gas conveniente.

En una práctica típica de regeneración de un adsorbente usado en la purificación de una corriente de olefina, la purga de nitrógeno o gas combustible, después de pasar a través del adsorbente y cargarse con las impurezas desorbidas, simplemente se quema. Desafortunadamente, quemar nitrógeno con los contaminantes plantea problemas de contaminación atmosférica y típicamente requiere la emisión de permisos de los municipios afectados para operar. Además, el valor del nitrógeno se pierde y hay un costo significativo en reponer continuamente la corriente de gas de regeneración de nitrógeno. Del mismo modo, la quema de gas combustible, que incluye el metano u otros alcanos, aumenta las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, si la corriente de olefina se forma mediante un proceso de craqueo térmico, una cantidad significativa de etano está presente en la corriente de alimentación, y no se produce suficiente metano. Como tal, debe proporcionar metano de reposición para la regeneración, lo que nuevamente se añade al costo del proceso.

Por consiguiente, en esta invención, el gas de regeneración purgado, después de la desorción de las impurezas del adsorbente en el sistema de TSA, se pasa a través de un lecho adsorbente que elimina las impurezas del gas de regeneración y permite que el gas de regeneración se reutilice para regenerar el adsorbente de TSA. Por lo tanto, el gas de regeneración cargado de impurezas se hace pasar a través de un adsorbente a presión elevada, con el objetivo de resultar en la adsorción de las impurezas y producir un gas de regeneración como producto esencialmente libre de impurezas. Este sistema de adsorción para recuperar un gas de regeneración purificado opera sobre la oscilación de la presión, de manera que el propio adsorbente se regenera mediante la reducción de la presión, lo que produce la desorción de las impurezas desde el adsorbente. Cualquiera de los adsorbentes usados en el proceso de TSA como se ejemplificó anteriormente puede usarse en el proceso de oscilación de presión o PSA para eliminar las impurezas del gas de regeneración. Preferentemente, sin embargo, el adsorbente en el sistema de PSA es un adsorbente más débil con respecto a las impurezas en relación con la atracción de sorbato del adsorbente en el sistema de TSA, y sería menos reactivo hacia las olefinas. Un adsorbente preferido en el sistema de PSA para eliminar las impurezas del nitrógeno o del combustible del gas de regeneración es la alúmina.

Una comprensión adicional del proceso de esta invención puede derivarse a partir de una explicación de la Figura, que ilustra el proceso combinado de esta invención para reducir las impurezas en una corriente de olefina, y la reutilización continua de un gas de regeneración como se describió anteriormente. Con referencia a la Figura, el número de referencia 10 se refiere al sistema de TSA usado para eliminar impurezas de una corriente de olefina, mientras que el número de referencia 20 se refiere a un sistema de PSA usado para limpiar y eliminar impurezas del gas de regeneración para su reutilización en el sistema de TSA 10. El sistema de TSA 10 incluye una o más unidades o columnas de adsorción rellenas con un adsorbente particulado sólido (no mostrado) como se ejemplificó anteriormente y, que preferentemente, es un compuesto de zeolita de alúmina como se describe en el documento U.S. 8,147,588 mencionado anteriormente.

Como se describe en el documento U.S. 8,147,588, se proporciona un adsorbente de forma sólida que comprende un componente de alúmina, un componente de zeolita y un componente de metal añadido seleccionado, por ejemplo, del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos y mezclas de estos, el componente de metal añadido es el que se añade inicialmente principalmente al componente de zeolita de manera que la cantidad de metal añadido es mayor en la zeolita que si se añade la misma cantidad de metal inicial a una mezcla de la zeolita y la alúmina. El componente de metal añadido está presente en una cantidad sobre la cantidad estequiométrica de metal necesaria para compensar la carga negativa de la red de zeolita.

Las alúminas activadas incluyen alúminas que tienen un área superficial habitualmente mayor que  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  y, típicamente, en el intervalo de  $100$  a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Además, el polvo de alúmina activada se obtiene preferentemente por deshidratación rápida de hidróxidos de aluminio, por ejemplo, trihidrato de alúmina de hidrargilita en una corriente de gases calientes o vehículo térmico sólido. La deshidratación puede lograrse en cualquier aparato adecuado mediante el uso de la corriente de gases calientes o un vehículo térmico sólido. Generalmente, el tiempo de calentamiento o contacto con los gases calientes es un período de tiempo muy corto, típicamente de una fracción de segundo a 4 o 5 segundos. Normalmente, la temperatura de los gases varía entre  $400^\circ$  y  $1000^\circ \text{C}$ . El proceso se denomina comúnmente

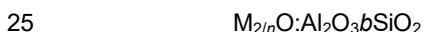
calcinación instantánea y se describe, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. núm. 2,915,365. Sin embargo, pueden emplearse otros métodos de calcinación.

5 Las alúminas activadas adecuadas para usar en la presente invención tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,1 a 300 micras, preferentemente, de 1 a 100 micras y, típicamente, de 1 a 20 micras. En determinados casos, puede ser conveniente usar alúminas con un tamaño medio de partícula de 1 a 10 micras. La alúmina puede molerse al tamaño de partícula conveniente antes o después de la activación. La alúmina activada típicamente tiene una LOI (pérdida por ignición) en el intervalo de aproximadamente 5 a 12 % a una temperatura de 200 ° a 1.000 °C.

10 Una fuente de alúmina activada es la gibbsita, que es el trihidrato de aluminio derivado de la bauxita mediante el uso del proceso Bayer. Sin embargo, el monohidrato de alúmina alfa, la pseudoboehmita u otros trihidratos de alúmina pueden usarse si están suficientemente calcinados. Además, pueden usarse otras fuentes de alúmina, que incluye las arcillas y los alcóxidos de aluminio.

15 Las zeolitas son composiciones de aluminosilicato cristalino que son microporosas y tienen un entramado de óxido tridimensional formado a partir de vértices que comparten tetraedros de  $AlO_2$  y  $SiO_2$ . Las zeolitas se caracterizan por tener aberturas de poro de dimensiones uniformes, que tienen una capacidad de intercambio iónico significativa, y de ser capaces de desorber reversiblemente un adsorbato disperso a través de los huecos internos del cristal sin desplazar significativamente ninguno de los átomos que forman la estructura cristalina permanente de la zeolita. Las zeolitas que pueden usarse en la presente invención son aquellas que tienen una abertura de poro de aproximadamente 5 a aproximadamente 10A.

En general, las zeolitas tienen una composición representada por la fórmula empírica:



M es un catión que tiene una valencia de "n" y "b" tiene un valor de aproximadamente 2 a aproximadamente 500. Las zeolitas preferidas son aquellas que tienen una relación  $SiO_2/Al_2O_3$  de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1 y/o aquellas que tienen la estructura cristalina de zeolita X, faujasita, zeolita Y, zeolita A, mordenita, ZSM-5, beta y ferrierita. Las zeolitas especialmente preferidas son las zeolitas X, Y, y A.

30 Un componente particularmente útil del adsorbente conformado es un componente de metal añadido seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, alcalinotérreos y mezclas de estos. Este componente de metal añadido es adicional al catión metálico (M) presente en los sitios de intercambio de la zeolita. El metal añadido puede ser igual o diferente al metal M.

35 Los ejemplos específicos de metal añadido incluyen, pero no se limitan a, sodio, potasio, litio, rubidio, cesio, calcio, estroncio, magnesio, bario, zinc y cobre. La fuente del metal añadido (precursor del componente metálico) puede ser cualquier compuesto que, en condiciones de activación, (ver infra) se descompone en el óxido metálico. Los ejemplos de estas fuentes son los nitratos, hidróxidos, carboxilatos, carbonatos y óxidos de los metales.

40 El adsorbente conformado puede prepararse mediante la combinación de los tres componentes en un orden que proporciona una cantidad del componente de metal añadido en la zeolita en una cantidad mayor que si se añadiera la misma cantidad de metal a una mezcla de zeolita y alúmina. Los métodos de preparación para hacer contactar intencionalmente la alúmina con el metal añadido se evitan preferentemente, de manera que solo la zeolita se trate para contener el metal y, por lo tanto, solo la zeolita debe contener el metal añadido durante el procesamiento inicial. Sin embargo, durante el proceso de formación como se describe más abajo, es inevitable que alguna cantidad de metal añadido migrará a la alúmina. Sin embargo, el producto final será tal que la cantidad de componente de metal añadido en la zeolita es mayor que si la misma cantidad de metal inicial hubiese contactado con una mezcla de zeolita y alúmina. Los métodos particulares de formación del compuesto de alúmina-zeolita se describen en la patente mencionada anteriormente.

45 Cada una de las unidades individuales de adsorción opera en un ciclo de adsorción, desorción y regeneración, y enfriamiento. Los números de referencia 12 y 14 representan las unidades de adsorción en los ciclos de adsorción y regeneración, respectivamente. En la unidad de adsorción 12, se pasa una alimentación de olefina 2 a través de un extremo de la unidad al otro, de manera que el gas de alimentación pasa a través del adsorbente y un producto de olefina 4 sale de la unidad 12 en el extremo opuesto de la unidad 12 que recibe la alimentación. El producto 4 está sustancialmente libre de cualquiera de las impurezas. Como se muestra en la Figura, durante el ciclo de regeneración, una alimentación de nitrógeno o gas combustible 16 se dirige a la unidad 14 que contiene un adsorbente cargado de impurezas (no mostrado), y sale por la línea 18 que contiene las impurezas desorbidas del adsorbente en la unidad 14. El gas de regeneración antes de entrar en la unidad de regeneración 14 puede calentarse mediante el calentador 13, o desde el calor durante la compresión en el compresor 29, a la temperatura adecuada para calentar el adsorbente y facilitar la desorción de las impurezas del adsorbente. Una vez que el gas de regeneración que contiene las impurezas abandona la unidad 14, el gas se enfría y el agua se condensa en la unidad de extracción de refrigeración 15 y después puede dirigirse a un compresor 19, si es necesario, a través de la línea 17, para el tratamiento en el sistema de PSA 20.

El calentamiento y/o enfriamiento como se describe anteriormente puede lograrse, además, mediante intercambio de calor con cualquiera de las corrientes del proceso, según corresponda.

5 El sistema de PSA 20 incluye, además, una unidad adsorbente 22, llena con un adsorbente particulado (no mostrado). Similar al sistema de TSA, cada lecho o unidad del sistema de PSA opera en una presurización/adsorción secuencial y un ciclo de despresurización/regeneración. Los procesos de PSA se realizan, típicamente, en sistemas de múltiples lechos como se ilustra en la patente de los EE.UU. núm. 3,430,418 de Wagner, que describe un sistema que tiene al menos cuatro lechos. Como es conocido generalmente y descrito en esta patente, el proceso de PSA se realiza  
10 comúnmente en un ciclo de una secuencia de procesamiento que incluye en cada lecho: (1) adsorción a mayor presión con liberación del producto efluente a partir del producto final del lecho; (2) despresurización en corriente paralela a la presión intermedia con liberación de gas del espacio vacío a partir del producto final de este; (3) despresurización a contracorriente a una presión más baja; (4) purga; y (5) presurización. El gas del espacio vacío liberado durante la etapa de despresurización con corrientes paralelas se emplea comúnmente para propósitos de equalización de presión y para proporcionar gas de purga a un lecho a su presión de desorción más baja. Los materiales adsorbentes adecuados  
15 incluyen materiales basados en alúmina o sílice-alúmina y adsorbentes de tipo zeolita. En general, las temperaturas de entrada de la etapa de adsorción de PSA pueden variar de aproximadamente 25 a 270 °C, preferentemente de aproximadamente 25-200 °C, y además se ejemplifica de 50 a 150 °C. Pueden usarse presiones de entrada de 344.738 a 3.447.379 kPa-a (50 a 500 psia), preferentemente de 344.738 a 1.723.689 kPa-a (50 a 250 psia), y ejemplificado, además, por 344.738 a 1.034.214 kPa-a (50 a 150 psia).

20 En la Figura se muestra la unidad de adsorción 22, que representa las etapas de adsorción y desorción. Nuevamente, refiriéndose a la Figura, el gas de regeneración ahora cargado de impurezas que salen del sistema de TSA 10, y a presión operativa, pasa a la unidad adsorbente de PSA 22 a través de la línea 24. En el extremo opuesto de la unidad 22 a partir del cual ingresa la alimentación a través de la línea 24 hay un gas de regeneración limpio libre de impurezas  
25 que sale a través de la línea 26. Una parte o la totalidad del gas de regeneración limpio a través de la línea 26 puede calentarse como se describió anteriormente y usarse para regenerar el lecho adsorbente de TSA 14 a través de la línea 16, donde el gas de regeneración limpio puede usarse nuevamente para desorber las impurezas del adsorbente en la unidad 14 en TSA 10, y el ciclo comienza de nuevo. La presión operativa para el sistema de PSA 20 puede lograrse mediante uno o más compresores 19, 27 y 29 conectados a las líneas 17, 26 y 28, respectivamente. El sistema de PSA  
30 20 incluye un ciclo de regeneración, en el que, a baja presión, por ejemplo, 34.474-206.843 kPa-a (5-30 psia), preferentemente 103.421-172.369 kPa-a (15-25 psia), las impurezas del gas de regeneración se desorben del adsorbente en la unidad 22 y salen como un gas residual a presión reducida a través de la línea 30. Es particularmente útil si la relación de presión de adsorción con respecto a la presión de desorción es al menos 2,0. Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, el gas de regeneración usado para regenerar el sistema de TSA 10 no se desperdicia, pero  
35 puede reutilizarse continuamente con cantidades muy reducidas de gas de purga de regeneración de reposición requerido. La reducción, si no la eliminación de la quema del gas de regeneración cargado de impurezas, además, reduce los costos requeridos para el proceso de autorización necesario para quemar tales materiales, y puede resultar en una reducción significativa de los problemas de contaminación.

40 Las corrientes de etileno y/o propileno tratadas de acuerdo con esta invención pueden polimerizarse para formar composiciones plásticas, por ejemplo, poliolefinas, particularmente polietileno y polipropileno. Puede usarse cualquier proceso convencional para formar polietileno o polipropileno. Se prefieren los procesos catalíticos. Particularmente preferidos son los sistemas metaloceno, Ziegler/Natta, óxido de aluminio y catalíticos ácidos. Ver, por ejemplo, las patentes de los EE.UU. núms. 3,258,455; 3,305,538; 3,364,190; 5,892,079; 4,659,685; 4,076,698; 3,645,992; 4,302,565;  
45 y 4,243,691. En general, estos métodos implican poner en contacto el producto de etileno o propileno con un catalizador formador de poliolefina a una presión y temperatura eficaces para formar el producto de poliolefina.

En una modalidad de esta invención, el producto de etileno y/o propileno se pone en contacto con un catalizador de metaloceno para formar una poliolefina. Convenientemente, el proceso de formación de poliolefina se realiza a una  
50 temperatura que varía entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 320 °C. La reacción puede realizarse a baja, media o alta presión, estando en cualquier lugar dentro del intervalo de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 3.200 bar. Para los procesos realizados en solución, puede usarse un diluyente inerte. En este tipo de operación, es conveniente que la presión esté en un intervalo de aproximadamente 10 bar a aproximadamente 150 bar, y preferentemente, en un rango de temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 250 °C. Para procesos  
55 en fase gaseosa, se prefiere que la temperatura esté generalmente dentro de un intervalo de aproximadamente 60 °C a 120 °C, y que la presión de funcionamiento sea de aproximadamente 5 bar a aproximadamente 50 bar.

Además de las poliolefinas, pueden formarse numerosos otros derivados de olefinas a partir de las olefinas de etileno, propileno y C<sub>4+</sub>, particularmente butileno, tratadas de acuerdo con esta invención. Las olefinas tratadas de acuerdo con  
60 esta invención pueden usarse, además, en la fabricación de compuestos tales como aldehídos, ácidos tales como ácidos mono carboxílicos de C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>, alcoholes tales como mono alcoholes de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, ésteres elaborados a partir de ácidos mono carboxílicos de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> y los mono alcoholes de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alfa-olefinas lineales, acetato de vinilo, etileno dicloruro y cloruro de vinilo, etilbenceno, óxido de etileno, cumeno, acroleína, cloruro de alilo, óxido de propileno, ácido acrílico, cauchos de etileno-propileno, y acrilonitrilo, y trímeros y dímeros de etileno y propileno. Las olefinas C<sub>4+</sub>, en  
65 particular butileno, son especialmente adecuadas para la fabricación de aldehídos, ácidos, alcoholes, ésteres elaborados a partir de ácidos mono carboxílicos de C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> y mono alcoholes de C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>, y alfa-olefinas lineales.



**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para eliminar contaminantes a partir de una alimentación de olefinas que comprende:
  - a) dirigir dicha alimentación de olefinas en contacto con un primer lecho adsorbente particulado capaz de eliminar dichos contaminantes a partir de dicha alimentación de olefinas, y producir un producto de olefina que contiene menos contaminantes que dicha alimentación;
  - b) calentar dicho primer lecho adsorbente y dirigir un gas de regeneración a través del primer lecho adsorbente para desorber dichos contaminantes de dicho adsorbente, y producir un efluente de gas de regeneración que contiene dichos contaminantes;
  - c) dirigir dicho efluente de gas de regeneración a través de un segundo lecho adsorbente particulado, para adsorber y eliminar dichos contaminantes de dicho efluente de gas de regeneración y producir un producto de gas de regeneración que tiene un nivel reducido de contaminantes que dicho efluente de gas de regeneración; y
  - d) desorber los contaminantes de dicho segundo lecho adsorbente mediante la reducción de la presión en dicho segundo lecho adsorbente y formar un gas residual de baja presión que contiene dichos contaminantes; en donde dichos contaminantes incluyen compuestos oxigenados orgánicos, compuestos de azufre inorgánicos, compuestos de azufre orgánicos, o una mezcla de estos.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho primer lecho adsorbente particulado comprende una alúmina, una zeolita, un compuesto de alúmina-zeolita, o alúmina, zeolita, o un compuesto de alúmina-zeolita dopado con un óxido de metales alcalinos o alcalinotérreos.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, en donde dicho primer lecho adsorbente comprende zeolita 3A, 4A, 5A, 13X o Na Y o combinaciones de dichas zeolitas con alúmina.
4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho gas de regeneración es nitrógeno o gas combustible.
5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dichos contaminantes comprenden compuestos oxigenados orgánicos.
6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dichos contaminantes comprenden compuestos de azufre inorgánicos u orgánicos.
7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dichos contaminantes comprenden hasta 500 ppm de dicha alimentación de olefinas.
8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho segundo lecho adsorbente comprende alúmina.
9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho efluente de gas de regeneración que contiene dichos contaminantes se enfría antes del contacto con dicho segundo adsorbente particulado, preferentemente en donde se elimina el agua de dicho efluente de gas de regeneración durante dicho enfriamiento.
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho primer lecho adsorbente se calienta mediante el calentamiento de dicho gas de regeneración y haciendo pasar dicho gas de regeneración en contacto con dicho primer lecho adsorbente, preferentemente, en donde dicho gas de regeneración se calienta a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C.
11. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho efluente de gas de regeneración que contiene dichos contaminantes se presuriza a una presión de al menos 345 kPa (50 psia) antes del contacto con dicho segundo lecho adsorbente.
12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde la relación de presión de adsorción con respecto a la presión de desorción en dicho segundo lecho de adsorción es al menos 2,0.
13. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, que comprende dirigir al menos una porción de dicho producto de gas de regeneración a dicho primer lecho adsorbente que contiene contaminantes adsorbidos, preferentemente, en donde dicho gas de regeneración es nitrógeno o gas combustible.
14. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicha corriente de alimentación de olefina contiene al menos aproximadamente 50 % en peso de etileno, propileno, butileno, o una mezcla de estos, preferentemente, en donde dicha corriente de alimentación de olefina comprende al menos 90 % en peso de etileno, propileno, butileno, o una mezcla de estos.

