



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 656**

51 Int. Cl.:
C07C 5/333 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04804420 .0**
96 Fecha de presentación : **30.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1708977**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de butadieno y 1-buteno.**

30 Prioridad: **30.12.2003 DE 103 61 823**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Johann, Thorsten;**
Schindler, Götz-Peter;
Brodhagen, Andreas;
Crone, Sven;
Benfer, Regina;
Sigl, Marcus y
Duda, Mark

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 346 656 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).

ES 2 346 656 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de butadieno y 1-buteno.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de butadieno y 1-buteno.

Butadieno (GB-A-628686) es un producto químico básico significativo y se emplea, a modo de ejemplo, para la obtención de cauchos sintéticos (homopolímeros de butadieno, caucho de estireno-butadieno o caucho de nitrilo), o para la obtención de terpolímeros termoplásticos (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno). Butadieno se transforma además en sulfolano, cloropreno y 1,4-hexametilendiamina (a través de 1,4-diclorobuteno y dinitrilo de ácido adípico). Mediante dimerización de butadieno se puede generar además vinilciclohexeno, que se puede deshidratar para dar estireno.

Al igual que butadieno, 1-buteno es un producto químico básico significativo. Partiendo de 1-buteno se obtienen, a modo de ejemplo, aldehído valérico mediante oxosíntesis, y hexeno mediante metátesis.

Butadieno se puede obtener mediante disociación térmica (craqueo por vapor) de hidrocarburos saturados, partiéndose habitualmente de nafta como materia prima. En el caso de craqueo por vapor de nafta se produce una mezcla de hidrocarburos constituida por metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno, propino, aleno, butenos, butadieno, butineno, metilaleno, hidrocarburos de 5 átomos de carbono y superiores.

En la generación de butadieno en el proceso de craqueo es desfavorable que se produzcan forzosamente mayores cantidades de productos de copulado indeseables.

Es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de butadieno y 1-buteno a partir de n-butano, en el que se formen productos de copulado en volumen lo más reducido posible.

El problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de butadieno y 1-buteno a partir de n-butano, con los pasos

A) puesta a disposición de una corriente de gas de empleo a que contiene n-butano;

B) alimentación de la corriente de gas de empleo que contiene n-butano a al menos una primera zona de deshidrogenado, y deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano, obteniéndose una corriente gaseosa de productos b que contiene n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición, y en caso dado vapor de agua;

C) alimentación de la corriente gaseosa de productos b del deshidrogenado catalítico no oxidativo y de un gas que contiene oxígeno a al menos una segunda zona de deshidrogenado, y deshidrogenado oxidativo de 1-buteno y 2-buteno, obteniéndose una corriente gaseosa de productos c que contiene n-butano, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y vapor de agua, que presenta un contenido más elevado en butadieno que la corriente gaseosa de productos b;

D) separación de hidrógeno, de componentes secundarios de bajo punto de ebullición, y de vapor de agua, obteniéndose una corriente gaseosa de productos d constituida esencialmente por n-butano, 2-buteno y butadieno;

E) separación de la corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono d en una corriente constituida esencialmente por n-butano y 2-buteno e1, y una corriente de producto de valor constituida esencialmente por butadieno e2 mediante destilación por extracción;

F) alimentación de la corriente constituida esencialmente por n-butano y 2-buteno e1 y de una corriente de circulación g que contiene 1-buteno y 2-buteno a una zona de destilación, y separación en una corriente de producto de valor rica en 1-buteno f1, una corriente de recirculación que contiene 2-buteno y n-butano f2, y una corriente que contiene 2-buteno f3, y recirculación de la corriente de gas de recirculación f2 en la primera zona de deshidrogenado;

G) alimentación de la corriente que contiene 2-buteno f3 en una zona de isomerización, e isomerización de 2-buteno para dar 1-buteno, obteniéndose una corriente de circulación g que contiene 1-buteno y 2-buteno, y recirculación de la corriente de gas de circulación g en la zona de destilación.

El procedimiento según la invención se distingue por una utilización especialmente efectiva de las materias primas. De este modo se minimizan pérdidas de materia prima n-butano mediante recirculación de n-buteno no transformado en el deshidrogenado. Mediante el acoplamiento de deshidrogenado catalítico no oxidativo y deshidrogenado oxidativo se alcanza un rendimiento en butadieno elevado. Mediante el isomerizado de 2-buteno para dar 1-buteno se obtiene además 1-buteno como producto de valor.

ES 2 346 656 T3

En una primera parte del procedimiento A se pone a disposición una corriente de gas de empleo que contiene n-butano a. En este caso se parte habitualmente de mezclas gaseosas ricas en n-butano, como liquefied petroleum gas (LPG) como materia prima. LPG contiene esencialmente hidrocarburos saturados con 2 a 5 átomos de carbono. Además, también contiene metano y trazas de hidrocarburos con más de 6 átomos de carbono. La composición de LPG puede oscilar en gran medida. El LPG empleado contiene ventajosamente al menos un 10% en peso de butanos.

Alternativamente se puede emplear una corriente refinada de hidrocarburos con 4 átomos de carbono a partir de instalaciones de craqueo o refinerías.

En una variante del procedimiento según la invención, la puesta a disposición de la corriente de gas de empleo que contiene n-butano comprende los pasos

(A1) puesta a disposición de una corriente de liquefied petroleum gas (LPG),

(A2) separación de propano, y en caso dado metano, etano e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono (principalmente pentano, además hexanos, heptanos, benceno, tolueno) a partir de la corriente de LPG, obteniéndose una corriente que contiene butanos (n-butano e isobutano),

(A3) separación de isobutano a partir de la corriente que contiene butanos, obteniéndose la corriente de gas de empleo que contiene n-butano, y en caso dado isomerización de isobutano separado para dar una mezcla de n-butano/isobutano, y recirculación de la mezcla de n-butano/isobutano en la separación de isobutano.

La separación de propano, y en caso dado metano, etano e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono, se efectúa, a modo de ejemplo, en una o varias columnas de rectificación habituales. A modo de ejemplo, en una primera columna se pueden separar productos de bajo punto de ebullición (metano, etano, propano) a través de la cabeza, y en una segunda columna productos de punto de ebullición elevado (hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono) en la cola de la columna. Se obtiene una corriente que contiene butanos (n-butano e isobutano), a partir de la cual se separa isobutano, a modo de ejemplo en una columna de rectificación habitual. La corriente remanente que contiene n-butano se emplea como corriente de gas de empleo para el subsiguiente deshidrogenado de butano.

La corriente de isobutano separada se somete preferentemente a una isomerización. A tal efecto se alimenta la corriente que contiene isobutano a un reactor de isomerización. La isomerización de isobutano para dar n-butano se puede llevar a cabo como se describe en la GB-A 2 018 815. Se obtiene una mezcla de n-butano/isobutano, que se alimenta a la columna de separación de n-butano/isobutano.

La corriente de isobutano separada se puede alimentar también a un empleo subsiguiente, a modo de ejemplo para la obtención de ácido metacrílico, poliisobuteno, o metil-terc-butiléter.

En una parte de procedimiento B se alimenta la corriente de gas de empleo que contiene n-butano a una zona de deshidrogenado, y se somete a un deshidrogenado catalítico no oxidativo. En este caso se deshidrogena parcialmente n-butano para dar 1-buteno y 2-buteno en un reactor de deshidrogenado en un catalizador con actividad de deshidrogenado, formándose también butadieno. Además se produce hidrógeno, y en cantidades reducidas metano, etano, eteno, propano y propeno. Según régimen de deshidrogenado pueden estar contenidos además óxidos de carbono (CO, CO₂), agua y nitrógeno en la mezcla de gas de producto del deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano. Además, en la mezcla de gas de producto se presenta n-butano no transformado.

El deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano se puede llevar a cabo con o sin gas que contiene oxígeno como co-alimentación.

Una característica del régimen no oxidativo frente a un régimen oxidativo es la presencia de hidrógeno en el gas de descarga. En el deshidrogenado oxidativo no se forma hidrógeno libre en cantidades esenciales.

El deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano se puede llevar a cabo en principio en todos los tipos de reactor y regímenes conocidos por el estado de la técnica. Una descripción relativamente detallada de procedimientos de deshidrogenado apropiados según la invención está contenida también en "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA).

Una forma de reactor apropiada es el reactor tubular de lecho fijo o de haz de tubos. En éstos, el catalizador (catalizador de deshidrogenado y, en caso dado, catalizador de oxidación especial en el caso de trabajos con oxígeno como co-alimentación) se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción, o en un haz de tubos de reacción. Los tubos de reacción se calientan habitualmente de manera indirecta quemándose un gas, por ejemplo un hidrocarburo, como metano, en el espacio que circunda los tubos de reacción. En este caso es conveniente aplicar esta forma indirecta de calefacción sólo en el primer 20 a 30% de longitud de apilado de lecho fijo aproximadamente, y calentar la longitud de apilado remanente a la temperatura de reacción necesaria a través del calor de radiación liberado en el ámbito de la calefacción indirecta. Diámetros internos de tubo de reacción ascienden aproximadamente a 10 hasta 15 cm. Un reactor de haz de tubos de deshidrogenado típico comprende aproximadamente 300 a 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior del tubo de reacción se mueve habitualmente en el intervalo de 300 a 1200°C, preferentemente en el

ES 2 346 656 T3

intervalo de 500 a 1000°C. La presión de trabajo se sitúa habitualmente entre 0,5 y 8 bar, frecuentemente entre 1 y 2 bar en el caso de empleo de una dilución de vapor de agua reducida (análogamente al procedimiento Linde para el deshidrogenado de propano), pero también entre 3 y 8 bar en el caso de empleo de una dilución de vapor de agua elevada (análogamente al denominado "steam active reforming process" (proceso STAR) para el deshidrogenado de propano o butano de Phillips Petroleum Co., véase la US 4 902 849, la US 4 996 387 y la US 5 389 342). Cargas de catalizador típicas (GHSV) se sitúan en 500 a 2000 h⁻¹, referido a hidrocarburo empleado. La geometría de catalizador puede ser, a modo de ejemplo, esférica o cilíndrica (hueco o macizo).

El deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano se puede llevar a cabo también como se describe en Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313, mediante catálisis heterogénea en lecho fluidizado. En este caso se accionan convenientemente dos lechos fluidizados de manera simultánea, de los cuales uno se encuentra generalmente en estado de regeneración. La presión de trabajo asciende típicamente a 1 hasta 2 bar, la temperatura de deshidrogenado generalmente a 550 a 600°C. El calor necesario para el deshidrogenado se introduce en este caso en el sistema de reacción calentándose previamente el catalizador de deshidrogenado a la temperatura de reacción. Mediante la adición con mezclado de una co-alimentación que contiene oxígeno se puede prescindir también del calentador previo, y el calor requerido se puede generar directamente en el sistema de reacción mediante combustión de hidrógeno y/o hidrocarburos en presencia de oxígeno. En caso dado se puede mezclar adicionalmente una co-alimentación que contiene hidrógeno.

El deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano se puede llevar a cabo con o sin gas que contiene oxígeno como co-alimentación en un reactor de rejilla. Este contiene uno o varios lechos de catalizador sucesivos. El número de lechos de catalizador puede ascender a 1 hasta 20, convenientemente 1 a 6, preferentemente 1 a 4, y en especial 1 a 3. De modo preferente, los lechos de catalizador se recorren radial o axialmente por el gas de reacción. En general se acciona tal reactor de rejilla con un lecho fijo de catalizador. En el más sencillo de los casos, los lechos fijos de catalizador están dispuestos en un reactor de horno de pozo axialmente, o en las ranuras anulares de parrillas de enrejado cilíndricos dispuestos concéntricamente. Un reactor de horno de pozo corresponde a una horda. La puesta en práctica de deshidrogenado en un reactor de horno de pozo corresponde a una forma de ejecución preferente, pudiéndose trabajar con co-alimentación que contiene oxígeno. En otra forma de ejecución preferente, el deshidrogenado se lleva a cabo en un reactor de rejilla con 3 lechos de catalizador. En el caso de un régimen sin gas que contiene oxígeno como co-alimentación, la mezcla de gas de reacción se somete a un calentamiento intermedio en el reactor de rejilla en su camino de un lecho de catalizador al siguiente lecho de catalizador, por ejemplo mediante paso a través de superficies de intercambiador de calor calentadas con gases calientes, o mediante recorrido a través de tubos calentados con gases de combustión calientes.

En una forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención, el deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano se lleva a cabo por vía autotérmica. A tal efecto, a la mezcla de gas de reacción del deshidrogenado de n-butano se añade adicionalmente oxígeno en al menos una zona de reacción, y el hidrógeno y/o hidrocarburo contenido en la mezcla de gas de reacción se quema al menos parcialmente, mediante lo cual se genera directamente en la mezcla de gas de reacción al menos una parte de calor de deshidrogenado necesario en al menos una zona de reacción.

En general, la cantidad de gas que contiene oxígeno añadido a la mezcla de gas de reacción se selecciona de modo que, mediante la combustión de hidrógeno presente en la mezcla de gas de reacción, y en caso dado de hidrocarburos presentes en la mezcla de gas de reacción y/o de carbono presente en forma de coque, se genera la cantidad de calor requerida para el deshidrogenado de n-butano. En general, la cantidad de oxígeno alimentada en total, referida a la cantidad total de butano, asciende a 0,001 hasta 0,5 mol/mol, preferentemente 0,005 a 0,2 mol/mol, de modo especialmente preferente 0,05 a 0,2 mol/mol. Oxígeno se puede emplear como oxígeno puro, o como gas que contiene oxígeno en mezcla con gases inertes, a modo de ejemplo en forma de aire. Los gases inertes y los gases de combustión resultantes actúan generalmente como diluyentes de modo adicional, y favorecen de este modo el deshidrogenado por catálisis heterogénea.

El hidrógeno quemado para la generación de calor es el hidrógeno formado en el deshidrogenado catalítico de n-butano, así como, en caso dado, hidrógeno añadido adicionalmente a la mezcla de gas de reacción como gas que contiene hidrógeno. Preferentemente estará presente una cantidad de hidrógeno tal, que la proporción molar H₂/O₂ en la mezcla de reacción asciende a 1 hasta 10, preferentemente 2 a 5 mol/mol inmediatamente tras la alimentación de oxígeno. Esto es válido para cada alimentación intermedia de gas que contiene oxígeno, y en caso dado que contiene hidrógeno.

La combustión de hidrógeno se efectúa mediante catálisis. El catalizador de deshidrogenado empleado cataliza en general también la combustión de hidrocarburos y de hidrógeno con oxígeno, de modo que en principio no es necesario ningún catalizador de oxidación especial diferente a éste. En una forma de ejecución se trabaja en presencia de uno o varios catalizadores de oxidación, que catalizan selectivamente la combustión de hidrógeno con oxígeno para dar agua en presencia de hidrocarburos. La combustión de estos hidrocarburos con oxígeno para dar CO, CO₂ y agua se desarrolla en este caso sólo en medida subordinada. El catalizador de deshidrogenado y el catalizador de oxidación se presentan preferentemente en distintas zonas de reacción.

En el caso de control de la reacción de varias etapas, el catalizador de oxidación se puede presentar sólo en una, en varias, o en todas las zonas de reacción.

El catalizador que cataliza selectivamente la oxidación de hidrógeno está dispuesto preferentemente en los puntos en los que dominan presiones parciales de oxígeno más elevadas que en otros puntos del reactor, en especial en la proximidad del punto de alimentación para el gas que contiene oxígeno. La alimentación de gas que contiene oxígeno y/o gas que contiene hidrógeno se puede efectuar también en uno o varios puntos de reactor.

En una forma de ejecución del procedimiento según la invención, se efectúa una alimentación intermedia de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno de cada horda de un reactor de rejilla. En otra forma de ejecución del procedimiento según la invención, la alimentación de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno se efectúa antes de cada horda, excepto la primera horda. En una forma de ejecución, tras cada punto de alimentación está presente una capa constituida por un catalizador de oxidación especial, seguida de una capa constituida por catalizador de deshidrogenado. En otra forma de ejecución no está presente un catalizador de oxidación especial. La temperatura de deshidrogenado asciende en general a 400 hasta 1100°C, la presión en el último lecho de catalizador del reactor de rejilla asciende en general a 0,2 hasta 5 bar, preferentemente 1 a 3 bar. La carga (GHSV) asciende en general a 500 hasta 2000 h⁻¹, en el caso de régimen de carga elevada también hasta 100 000 h⁻¹, preferentemente 4000 a 16000 h⁻¹.

Un catalizador preferente, que cataliza selectivamente la combustión de hidrógeno, contiene óxidos y/o fosfatos, seleccionados a partir del grupo constituido por los óxidos y/o fosfatos de germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio o bismuto. Otro catalizador preferente, que cataliza la combustión de hidrógeno, contiene un metal noble del grupo secundario VIII y/o I.

Los catalizadores de deshidrogenado empleados presentan en general un soporte y una masa activa. Por regla general, el soporte está constituido en este caso por un óxido u óxido mixto resistente al calor. Los catalizadores de deshidrogenado contienen preferentemente un óxido metálico, que es seleccionado a partir del grupo constituido por dióxido de circonio, óxido de cinc, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de lantano, óxido de cerio, y sus mezclas, como soporte. En el caso de las mezclas se trata de mezclas físicas, o también de fases mixtas químicas, como óxidos mixtos de magnesio o zinc-aluminio. Soportes preferentes son dióxido de circonio y/o dióxido de silicio, son especialmente preferentes mezclas de dióxido de circonio y dióxido de silicio.

La masa activa de los catalizadores de deshidrogenado contienen en general uno o varios elementos del grupo secundario VIII, preferentemente platino y/o paladio, de modo especialmente preferente platino. Además, los catalizadores de deshidrogenado pueden presentar uno o varios elementos del grupo principal I y/o II, preferentemente potasio y/o cesio. Además, los catalizadores de deshidrogenado pueden contener uno o varios elementos del grupo secundario III, incluyendo los lantánidos y actínidos, preferentemente lantano y/o cerio. Finalmente, los catalizadores de deshidrogenado pueden contener uno o varios elementos del grupo principal III y/o IV, preferentemente uno o varios elementos del grupo constituido por boro, galio, silicio, germanio, estaño y plomo, de modo especialmente preferente estaño.

En una forma de ejecución preferente, el catalizador de deshidrogenado contiene al menos un elemento del grupo secundario VIII, al menos un elemento del grupo principal I y/o II, al menos un elemento del grupo principal III y/o IV, y al menos un elemento del grupo secundario m, incluyendo los lantánidos y actínidos.

A modo de ejemplo, según la invención se pueden emplear todos los catalizadores de deshidrogenado que se dan a conocer en la WO 99/46039, la US 4,788,371, la EP-A 705 136, la WO 99/29420, la US 5,220,091, la US 5,430,220, la US 5,877,369, la EP 0 117 146, la DE-A 199 37 106, la DE-A 199 37 105 y la DE-A 199 37 107. Catalizadores especialmente preferentes para las variantes de deshidrogenado de n-butano autotérmico descritas con anterioridad son los catalizadores según el ejemplo 1, 2, 3 y 4 de la DE-A 199 37 107.

El deshidrogenado de n-butano se lleva a cabo preferentemente en presencia de vapor de agua. El vapor de agua añadido sirve como portador de calor, y favorece el gasificado de depósitos orgánicos sobre los catalizadores, mediante lo cual se contrarresta la coquefacción de los catalizadores, y se aumenta el período de aplicación de los catalizadores. En este caso, los depósitos orgánicos se transforman en monóxido de carbono, dióxido de carbono, y en caso dado agua.

El catalizador de deshidrogenado se puede regenerar de modo conocido en sí. De este modo, se puede añadir vapor de agua a la mezcla de reacción, o conducir de vez en cuando un gas que contiene oxígeno a través del apilado de catalizador a temperatura elevada, y someter a combustión el carbono precipitado. Mediante la dilución con vapor de agua se desplaza el equilibrio a los productos de deshidrogenado. En caso dado, el catalizador se reduce con un gas que contiene hidrógeno tras la regeneración.

En el deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano se obtiene una mezcla gaseosa, que contiene componentes secundarios, además de butadieno, 1-buteno, 2-buteno y n-butano no transformado. Componentes secundarios habituales son hidrógeno, vapor de agua, nitrógeno, CO y CO₂, metano, etano, eteno, propano y propeno. La composición de la mezcla gaseosa que abandona la primera zona de deshidrogenado puede variar en gran medida dependiendo del régimen de deshidrogenado. De este modo, la mezcla gaseosa de productos presenta un contenido relativamente elevado en vapor de agua y óxidos de carbono en el caso de puesta en práctica del deshidrogenado autotérmico preferente, bajo alimentación de oxígeno, y adicionalmente hidrógeno. En el caso de regímenes sin alimentación de oxígeno, la mezcla gaseosa de productos de deshidrogenado no oxidativo presenta un contenido en hidrógeno relativamente elevado.

ES 2 346 656 T3

La corriente gaseosa de productos de deshidrogenado no oxidativo autotérmico de n-butano contiene típicamente un 0,1 a un 15% en volumen de butadieno, un 1 a un 15% en volumen de 1-buteno, un 1 a un 25% en volumen de 2-buteno (cis/trans-2-buteno), un 20 a un 70% en volumen de n-butano, un 1 a un 70% en volumen de vapor de agua, un 0 a un 10% en volumen de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), un 0,1 a un 40% en volumen de hidrógeno, un 0 a un 70% en volumen de nitrógeno, y un 0 a un 5% en volumen de óxidos de carbono.

La corriente gaseosa de productos b que abandona la primera zona de deshidrogenado se separa preferentemente en dos corrientes parciales, sometiéndose sólo una de ambas corrientes parciales a las partes de procedimiento adicionales C y G, y pudiéndose devolver la segunda corriente parcial a la primera zona de deshidrogenado. Se describe un tipo de procedimiento correspondiente en la DE-A 102 11 275. No obstante, también se puede someter a las partes de procedimiento adicionales C a G la corriente gaseosa total de productos b de deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano.

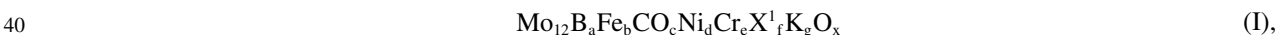
Según la invención, al deshidrogenado catalítico no oxidativo sigue un deshidrogenado oxidativo (oxideshidrogenado). En este caso se deshidrogenan esencialmente 1-buteno y 2-buteno para dar 1,3-butadieno, reaccionando casi completamente 1-buteno en general.

Esto se puede llevar a cabo en principio en todos los tipos de reactor y regímenes conocidos por el estado de la técnica, como por ejemplo en lecho fluidizado, en hornos de rejilla, en reactor tubular de lecho fijo o de haz de tubos, o en reactor cambiador de calor de placas. En el procedimiento según la invención se emplea preferentemente este último. Para la puesta en práctica del deshidrogenado oxidativo se requiere una mezcla gaseosa, que presenta una proporción molar de oxígeno : n-butenos de al menos 0,5. Preferentemente se trabaja con una proporción de oxígeno : n-butenos de 0,55 a 0,50. Para el ajuste de este valor se mezcla generalmente la mezcla gaseosa de productos procedente del deshidrogenado catalítico no oxidativo con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, a modo de ejemplo aire. La mezcla gaseosa que contiene oxígeno obtenida se alimenta entonces al oxideshidrogenado.

Los catalizadores especialmente apropiados para el oxideshidrogenado se basan en general en un sistema de óxidos multimetálicos que contiene Mo-Bi-O, que contiene adicionalmente hierro por regla general. En general, el sistema catalizador contiene aún otros componentes adicionales del grupo 1 a 15 del sistema periódico, como por ejemplo potasio, magnesio, circonio, cromo, níquel, cobalto, cadmio, estaño, plomo, germanio, lantano, manganeso, wolframio, fósforo, cerio, aluminio o silicio.

Se describen catalizadores apropiados y su obtención, a modo de ejemplo, en la US 4,423,281 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_8\text{Pb}_{0,5}\text{Cr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ y $\text{Mo}_{12}\text{BiBiNi}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), la US 4,336,409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), la DE-A 26 00 128 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_{0,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{Mg}_{7,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$ y la DE-A 24 40 329 ($\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$).

La estequiometría de la masa activa de una pluralidad de catalizadores de óxido multimetálico apropiados para el oxideshidrogenado se puede SUBSUMIEREN bajo la fórmula general (I)



en la que las variables presentan el siguiente significado:

$\text{X}^1 = \text{W}, \text{Sn}, \text{Mn}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{P}, \text{Si}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Cd}$ y/o Mg;

$a = 0,5$ a 5 , preferentemente $0,5$ a 2 ;

$b = 0$ a 5 , preferentemente 2 a 4 ;

$c = 0$ a 10 , preferentemente 3 a 10 ;

$d = 0$ a 10 ;

$e = 0$ a 10 , preferentemente $0,1$ a 4 ;

$f = 0$ a 5 , preferentemente $0,1$ a 2 ;

$g = 0$ a 2 , preferentemente $0,01$ a 1 ; y

$x =$ un número que se determina mediante la valencia y frecuencia de elementos distintos de oxígeno en (I).

En el procedimiento para el oxideshidrogenado según la invención se emplea preferentemente un sistema de óxido multimetálico que contiene Mo-Bi-Fe-O, siendo especialmente preferente un sistema de óxido multimetálico que contiene Mo-Bi-Fe-Cr-O o Mo-Bi-Fe-Zr-O. Se describen sistemas preferentes, a modo de ejemplo, en la US 4,547,615 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ y $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), la US 4,424,141 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), la DE-A 25 30 959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ y $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), la US 3 911 039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), la DE-A 25 30 959 y la DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$). En los citados documentos se describen detalladamente obtención y caracterización de los citados catalizadores.

ES 2 346 656 T3

El catalizador para el oxideshidrogenado se emplea en general como cuerpo moldeado con un tamaño medio de más de 2 mm. Debido a la pérdida de presión a considerar durante la ejecución del procedimiento, por regla general son inapropiados cuerpos moldeados más reducidos. Como cuerpos moldeados apropiados citense, a modo de ejemplo, comprimidos, cilindros, cilindros huecos, anillos, bolas, barras, ruedas o productos de extrusión. Del mismo modo son posibles formas especiales, como por ejemplo "Trilobes" y "Tristars" (véase la EP-A-0 593 646), o cuerpos moldeados con al menos una entalladura en el lado externo (véase la US 5 168 090).

En general se puede emplear el catalizador utilizado como el denominado catalizador macizo. En este caso, el cuerpo moldeado de catalizador total está constituido por la masa activa, incluyendo agentes auxiliares eventuales, como por ejemplo grafito o agentes porógenos, así como otros componentes. En especial se ha mostrado conveniente emplear como catalizador macizo el catalizador que contiene Mo-Bi-Fe-O empleado preferentemente para el oxideshidrogenado de n-butenos para dar butadieno. Por lo demás, es posible aplicar las masas activas de catalizadores sobre un soporte, a modo de ejemplo un cuerpo moldeado inorgánico, oxídico. Tales catalizadores se designan generalmente catalizadores revestidos.

El oxideshidrogenado se lleva a cabo en general a una temperatura de 220 a 490°C, y preferentemente de 250 a 450°C. Se selecciona una presión de entrada al reactor que es suficiente para superar las resistencias de circulación presentes en la instalación y en la subsiguiente elaboración. Esta presión de entrada al reactor se sitúa generalmente en 0,005 a 1 MPa de sobrepresión, preferentemente 0,01 a 0,5 MPa. Naturalmente, la presión gaseosa aplicada en la zona de entrada del reactor desciende sensiblemente a lo largo del apilado total de catalizador.

Mediante el acoplamiento de deshidrogenado catalítico no oxidativo, preferentemente autotérmico, con el deshidrogenado oxidativo de los n-butenos formados se obtiene un rendimiento mucho más elevado en butadieno, referido a n-butano empleado. Además, el deshidrogenado no oxidativo se puede realizar más cuidadosamente. Rendimientos de butadieno comparables se conseguirían con un deshidrogenado exclusivamente no oxidativo sólo a costa de selectividades claramente más reducidas. En el caso de deshidrogenado exclusivamente oxidativo se consiguen sólo conversiones de n-butano reducidas.

La corriente gaseosa de productos c que abandona el deshidrogenado oxidativo contiene, además de butadieno y n-butano no transformado, 2-buteno y vapor de agua. Como componentes secundarios, ésta contiene en general monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno, en caso dado hidrógeno, así como hidrocarburos que contienen oxígeno, los denominados oxigenatos. En general sólo contiene fracciones reducidas de 1-buteno.

En general, la corriente gaseosa de productos c que abandona el deshidrogenado oxidativo presenta un 1 a un 40% en volumen de butadieno, un 20 a un 80% en volumen de n-butano, un 0,5 a un 40% en volumen de 2-buteno, un 0 a un 40% en volumen de 1-buteno, un 0 a un 70% en volumen de vapor de agua, un 0 a un 10% en volumen de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), un 0,1 a un 40% en volumen de hidrógeno, un 0 a un 70% en volumen de nitrógeno, un 0 a un 10% en volumen de óxidos de carbono, y un 0 a un 10% en volumen de oxigenatos. Oxigenatos pueden ser, a modo de ejemplo, furano, ácido acético, anhídrido de ácido maleico, ácido fórmico o butiraldehído.

En una parte de procedimiento D, los componentes secundarios de bajo punto de ebullición, distintos de los hidrocarburos con 4 átomos de carbono (n-butano, iso-butano, 1-buteno, cis/trans-2-buteno, iso-buteno, butadieno), se separan al menos parcialmente, pero de modo preferente sensiblemente por completo, de la corriente gaseosa de productos de deshidrogenado de n-butano, obteniéndose una corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono d.

En una forma de ejecución del procedimiento según la invención, en la parte de procedimiento D se separa en primer lugar agua de la corriente gaseosa de productos c. La separación de agua se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante condensación a través de enfriamiento y/o compresión de la corriente gaseosa de productos c, y se puede llevar a cabo en una o varias etapas de enfriamiento o compresión.

La separación de componentes secundarios de bajo punto de ebullición de la corriente gaseosa de productos se puede efectuar mediante procedimientos de separación habituales, como destilación, rectificación, procedimientos de membrana, absorción o adsorción.

Para la separación del hidrógeno contenido en la corriente gaseosa de productos c, la mezcla gaseosa de productos, en caso dado una vez efectuado el enfriamiento, a modo de ejemplo en un cambiador de calor indirecto, se conduce a través de una membrana configurada generalmente como tubo, que es permeable únicamente para hidrógeno molecular. El hidrógeno molecular separado de este modo se puede emplear al menos parcialmente en el deshidrogenado en caso necesario, o bien se puede alimentar a otro empleo, a modo de ejemplo para la generación de energía eléctrica en células de combustible.

El dióxido de carbono contenido en la corriente gaseosa de productos c se puede separar mediante lavado con gas de CO₂. El lavado con gas de dióxido de carbono puede ser previo a una etapa de combustión aislada, en la que se oxida monóxido de carbono selectivamente para dar dióxido de carbono.

ES 2 346 656 T3

En una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, los componentes gaseosos no condensables, o de bajo punto de ebullición, como hidrógeno, oxígeno, óxidos de carbono, los hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano, propeno), y en caso dado nitrógeno, se separan en un ciclo de absorción/desorción por medio de un agente absorbente de punto de ebullición elevado, obteniéndose una corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono c, que está constituida esencialmente por los hidrocarburos con 4 átomos de carbono. En general, la corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono c está constituida por los hidrocarburos con 4 átomos de carbono en al menos un 80% en volumen, preferentemente en al menos un 90%, de modo especialmente preferente en al menos un 95% en volumen. La corriente d está constituida esencialmente por n-butano, 2-butenos y butadieno.

A tal efecto, en una etapa de absorción se pone en contacto la corriente gaseosa de productos c con un agente de absorción inerte, tras separación de agua previa, y los hidrocarburos con 4 átomos de carbono se absorben en el agente de absorción inerte, obteniéndose agente de absorción cargado con hidrocarburos con 4 átomos de carbono, y un gas de escape que contiene los componentes gaseosos restantes. En una etapa de desorción se liberan de nuevo los hidrocarburos con 4 átomos de carbono del agente de absorción.

Agentes de absorción inertes empleados en la etapa de absorción son generalmente disolventes apolares de punto de ebullición elevado, en los que la mezcla de hidrocarburos con 4 átomos de carbono a separar presenta una solubilidad claramente más elevada que los demás componentes gaseosos a separar. La absorción se puede efectuar mediante paso simple de la corriente gaseosa de productos c a través del agente de absorción. No obstante, ésta se puede efectuar también en columnas o en dispositivos de absorción por rotación. En este caso se puede trabajar en corriente paralela, contracorriente o corriente cruzada. Columnas de absorción apropiadas son, por ejemplo, columnas de platos con platos de burbujas, centrífugos y/o de tamizado, columnas con empaquetadura estructurada, por ejemplo empaquetaduras de chapa con una superficie específica de 100 a 1000 m²/m³, como Mellapak® 250 Y, y columnas de cuerpos de relleno. No obstante, también entran en consideración columnas lavadoras y de pulverizado, absorbentes en bloque de grafito, absorbentes superficiales, como absorbentes de capa gruesa y de capa delgada, así como columnas de rotación, lavadores de platillos, lavadores de película cruzada y lavadores de rotación.

Agentes de absorción apropiados son disolventes orgánicos relativamente apolares, a modo de ejemplo alquenos alifáticos con 8 a 18 átomos de carbono, o hidrocarburos aromáticos, como las fracciones oleaginosas medias de la destilación de parafina, o éteres con grupos voluminosos, o mezclas de estos disolventes, pudiéndose añadir a éstas un disolvente polar, como ftalato de 1,2-dimetilo. Agentes de absorción apropiados son además ésteres de ácido benzoico y ácido ftálico con alcanos con 1 a 8 átomos de carbono de cadena lineal, como benzoato de n-butilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, así como los denominados aceites portadores de calor, como bifenilo y difeniléter, sus derivados clorados, así como triarilalquenos. Un agente de absorción apropiado es una mezcla de bifenilo y difeniléter, sus derivados clorados, así como triarilalquenos. Un agente de absorción apropiado es una mezcla de bifenilo y difeniléter, preferentemente en la composición azeótropa, a modo de ejemplo Diphyl®, adquirible en el comercio. Esta mezcla de disolventes contiene frecuentemente ftalato de dimetilo en una cantidad de un 0,1 a un 25% en peso. Agentes de absorción apropiados son además octanos, nonanos, decanos, undecanos, dodecanos, tridecanos, tetradecanos, pentadecanos, hexadecanos, heptadecanos y octadecanos, o fracciones obtenidas de corrientes de refinación, que contienen como componentes principales los citados alcanos lineales.

Para la desorción de hidrocarburos con 4 átomos de carbono, el agente de absorción cargado se calienta y/o se descomprime a una presión más reducida. Alternativamente, la desorción se puede efectuar también mediante reextracción, o en una combinación de descompresión, calentamiento y reextracción en uno o varios pasos de procedimiento. El agente de absorción regenerado en la etapa de desorción se devuelve a la etapa de absorción.

En una variante de procedimiento, el paso de desorción se lleva a cabo mediante descompresión y/o calentamiento del agente de desorción cargado.

En general, la separación D no es completa, de modo que en la corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono - según tipo de separación - se pueden presentar aún cantidades reducidas, o también sólo trazas de otros componentes gaseosos, en especial de hidrocarburos de bajo punto de ebullición.

La reducción de corriente volumétrica ocasionada también mediante la separación D descarga los siguientes pasos de procedimiento.

La corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono constituida esencialmente por n-butano, 2-butenos y butadieno d, contiene en general un 20 a un 80% en volumen de butadieno, un 20 a un 80% en volumen de n-butano, un 0 a un 50% en volumen de 2-butenos, y un 0 a un 20% en volumen de 1-butenos.

En una parte de procedimiento E se separa la corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono por medio de destilación por extracción en una corriente e1 constituida esencialmente por n-butano y 2-butenos, y una corriente de productos de valor e2 constituida esencialmente por butadieno.

La destilación por extracción se puede llevar a cabo como se describe en Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie, tomo 34 (8), páginas 343-346, o Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 9, 4ª edición 1975, páginas 1 a 18.

ES 2 346 656 T3

A tal efecto, la corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono d se pone en contacto con un agente de extracción, preferentemente una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP)/agua, en una zona de extracción. La zona de extracción está realizada generalmente en forma de una columna de lavado, que contiene platos, cuerpos de relleno o empaquetaduras como elementos de inserción. Esta presenta en general 30 a 70 platos teóricos, para alcanzar una acción de separación suficientemente buena. La columna de lavado presenta preferentemente una zona de lavado de recirculación en la cabeza de la columna. Esta zona de lavado de recirculación sirve para la recuperación de agente de extracción contenido en la fase gaseosa por medio de recirculación de hidrocarburo líquido, para lo cual se condensa previamente la fracción de cabeza. Temperaturas típicas en la cabeza de la columna se sitúan entre 30 y 60°C. La proporción másica de agente de extracción respecto a corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono d en la alimentación de la zona de extracción asciende en general a 10 : 1 hasta 20 : 1.

Agentes de extracción apropiados son butirolactona, nitrilos, como acetonitrilo, propionitrilo, metoxipropionitrilo, cetonas, como acetona, furfural, amidas de ácido alifáticas inferiores N-alquilsubstituidas, como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, N-formilmorfolina, amidas de ácido cíclicas N-alquilsubstituidas (lactamas), como N-alquilpirrolidonas, en especial N-metilpirrolidona (NMP). En general se emplean amidas de ácido alifáticas inferiores alquilsubstituidas, o amidas de ácido cíclicas N-alquilsubstituidas. Son especialmente ventajosas dimetilformamida, acetonitrilo, furfural, y en especial NMP.

No obstante, también se pueden emplear mezclas de estos agentes de extracción entre sí, por ejemplo de NMP y acetonitrilo, mezclas de estos agentes de extracción con co-disolventes y/o terc-butiléter, por ejemplo metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, propil-terc-butiléter, n- o iso-butil-terc-butiléter. Es especialmente apropiado NMP, preferentemente en disolución acuosa, preferentemente con un 0 a un 20% en peso de agua, de modo especialmente preferente con un 7 a un 10% en peso de agua, en especial con un 8,3% en peso de agua.

En la zona de extracción se forma una corriente gaseosa e1, constituida esencialmente por n-butano y 2-butenos, y una disolución de extracción que contiene butadieno. En general, la corriente constituida esencialmente por n-butano y 2-butenos contiene un 50 a un 100% en volumen de n-butano, un 0 a un 50% en volumen de 2-butenos, y un 0 a un 3% en volumen de otros componentes, como isobutano, isobuteno, propano, propeno e hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono.

La disolución de extracción se traslada a una zona de desorción con presión reducida frente a la zona de extracción y/o temperatura elevada, sometándose a desorción el butadieno de la disolución de extracción. La zona de desorción puede estar realizada, a modo de ejemplo, en forma de una columna de lavado, que presenta 5 a 15, preferentemente 8 a 10 etapas teóricas, y una zona de lavado de recirculación, a modo de ejemplo con 4 etapas teóricas. Esta zona de lavado de recirculación sirve para la recuperación de agente de extracción contenido en la fase gaseosa por medio de recirculación de hidrocarburo líquido, para lo cual se condensa previamente la fracción de cabeza. Como elementos de inserción están previstas empaquetaduras, platos o cuerpos de relleno. La presión en la cabeza de la columna asciende, a modo de ejemplo, a 1,5 bar. La temperatura en la cola de la columna se sitúa, a modo de ejemplo, en 130 a 150°C.

La corriente de productos de valor e2 obtenida en la cabeza de la columna contiene en general un 90 a un 100% en volumen de butadieno, un 0 a un 10% en volumen de 2-butenos, y un 0 a un 10% en volumen de n-butano y 1-butenos.

En una parte de procedimiento F se alimenta en una zona de destilación la corriente e1, constituida esencialmente por n-butano y 2-butenos, y una corriente de circulación g, que contiene 1-butenos y 2-butenos. En esta se obtiene una corriente de productos de valor f1, constituida esencialmente por 1-butenos, una corriente de recirculación f2 que contiene 2-butenos y n-butano, y una corriente f3 que contiene 2-butenos. La corriente de recirculación f2 se devuelve a la primera zona de deshidrogenado (deshidrogenado catalítico no oxidativo). La corriente de productos de valor f1 se esclusa del procedimiento. La corriente f3 se alimenta a la isomerización para la obtención de 1-butenos adicional.

La zona de destilación está constituida en general por una columna de destilación, en general con 30 a 80, preferentemente 40 a 75 etapas de separación teóricas. A modo de ejemplo son apropiadas columnas de platos de burbujas, columnas de cuerpos de relleno, columnas de empaquetadura o columnas de pared de separación. La proporción de recirculación asciende en general a 10 hasta 50. La destilación se lleva a cabo en general a una presión de 5 a 20 bar. En la parte superior de la columna se extrae una corriente f1 rica en 1-butenos, preferentemente en la cabeza de la columna. La fracción de 1-butenos, referida a la suma de 1-butenos y 2-butenos, es mayor que la correspondiente fracción en la alimentación de la columna e1 en este caso. En la corriente f1, la fracción de 1-butenos, referida a la suma de 1-butenos y 2-butenos, asciende en general al menos a un 90%, preferentemente al menos un 95%.

En la parte inferior de la columna, preferentemente en el quinto inferior de la columna, de modo especialmente preferente en la cola de la columna hasta un máximo de 5 platos teóricos por encima de la cola de la columna, se extrae una corriente de circulación que contiene 2-butenos para la isomerización (corriente f3). Habitualmente, la fracción de 1-butenos, referida a la suma de 1-butenos y 2-butenos es menor que un 20%, preferentemente menor que un 15% en la corriente f3. De la corriente de circulación f3 se puede separar una corriente de gas de purga, para evitar el aumento de nivel de productos de punto de ebullición elevado. La corriente de gas de purga se puede devolver a la zona de deshidrogenado como corriente de recirculación f2. La corriente de recirculación f2 se puede obtener también como corriente de extracción de cola separada de la corriente f3. La fracción de 1-butenos, referida a la suma de 1-butenos y 2-butenos, asciende en general a menos de un 15%, preferentemente menos de un 10% en la corriente de extracción de cola.

ES 2 346 656 T3

En una parte de procedimiento G, la corriente f3, constituida esencialmente por 2-buteno, se alimenta a una zona de isomerizado, y se lleva a cabo un isomerizado de 2-buteno para dar 1-buteno. En este caso se conduce la corriente f3, constituida esencialmente por 2-buteno, a través de un catalizador de isomerización. Catalizadores de isomerización apropiados son catalizadores básicos o catalizadores a base de zeolita. Además, la isomerización se puede efectuar también bajo condiciones de hidrogenado en catalizadores que contienen metales nobles.

Como catalizadores son apropiados óxidos alcalinotérreos sobre óxido de aluminio, como se describen en la EP-A 0 718 036, soportes mixtos de óxido de aluminio/óxido de silicio, que están dopados con óxidos de metales alcalinotérreos, metales del grupo de boro, lantánidos, o elementos del grupo del hierro, como se describen en la US 4 814 542, u óxido de aluminio gamma revestido con metales alcalinos, como se describe en la JP 51/108691. Además son apropiados óxido de manganeso sobre óxido de aluminio, como se describe en la US 4 289 919, óxido de magnesio, metal alcalino y circonio dispersado sobre un soporte de óxido de aluminio, como se describe en la EP-A 0 234 498, así como catalizadores de óxido de aluminio, que contienen adicionalmente óxido sódico y dióxido de silicio, como se describen en la US 4 229 610.

Se describen catalizadores apropiados basados en zeolita en la EP-A 0 129 899. Además son apropiados tamices moleculares substituidos con metales alcalinos o alcalinotérreos, como se describen en la US 3 457 511, aluminosilicatos, como se describen en la US 4 749 819, así como zeolitas en forma alcalina o alcalinotérrea, como se describen en la US 4 992 613, y aquellas a base de borosilicatos cristalinos, como se describen en la US 4 499 326.

Los catalizadores se emplean habitualmente en lecho fijo, lecho fluidizado o lecho migratorio. Para la isomerización es preferente un reactor de lecho fijo circulado continuamente. Reactores apropiados son reactores tubulares, reactores de haz de tubos, reactores de cinta o reactores helicoidales. La temperatura de isomerización se sitúa en general en 100 a 700°C, preferentemente en 200 a 500°C. La presión asciende en general a 1 hasta 30 bar, preferentemente 3 a 20 bar.

Se obtiene una corriente de gas de circulación g, cuya fracción en 1-buteno, referida a la suma de 1-buteno y 2-butenos, entre un 10% y un 30%, preferentemente entre un 15% y un 25%. Si se compara la fracción de 1-buteno, referida a la suma de 1-buteno y 2-butenos en la alimentación del reactor (corriente f3) con la correspondiente fracción en la descarga del reactor (corriente g), esta última es mayor que la primera en un factor 1,3 a 25. La corriente de gas de circulación g se alimenta a la zona de destilación junto con la corriente e1, constituida esencialmente por n-butano y 2-buteno. De la corriente de circulación g se puede separar una corriente de gas de purga.

Ejemplo

Una corriente de gas de empleo (4) que contiene n-butano, que se obtiene mediante reunión de una corriente de gas fresco (1) y una corriente de recirculación (12), se alimenta a la primera etapa catalítica no oxidativa de deshidrogenado de n-butano (BDH), realizada por vía autotérmica. Para la puesta a disposición del calor necesario para el deshidrogenado endotérmico se quema selectivamente hidrógeno, que se alimenta como corriente (2) junto con el aire de combustión. Para contrarrestar una coquefacción de catalizador y prolongar el período de aplicación del catalizador, se añade además vapor de agua (3). Se obtiene una mezcla de gas de deshidrogenado (5), que se descarga tras salida de la BDH, y se alimenta a la segunda etapa oxidativa de deshidrogenado de n-butano (ODH). A la ODH se alimenta además una corriente de aire (6). Para BDH y ODH se tomaron los grados de conversión, o bien las selectividades que se representan en la tabla 1, basándose en resultados experimentales.

TABLA 1

Etapas de reacción	Conversión [%]	Selectividad [%]
Deshidrogenado autotérmico (BDH)	50,5 (n-butano)	98,4 (para dar butenos/butadieno)
Deshidrogenado oxidativo (ODH)	100,0 (1-buteno) 92,7 (2-buteno)	95,0 (para dar butadieno)

El gas de salida (7) de la ODH se comprime en varias etapas con enfriamiento intermedio. El condensado acuoso (8) que se produce en los enfriamientos intermedios se esclusa del proceso. El gas comprimido que contiene butadieno (9) se alimenta a una etapa de absorción, que se realiza con tetradecano como agente de absorción. En la etapa de absorción se separa una corriente de gas inerte (10) de la corriente de hidrocarburos con 4 átomos de carbono (11). La corriente de hidrocarburos con 4 átomos de carbono (11) se separa en una corriente (13) constituida esencialmente por butadieno, y una corriente (12) que contiene n-butano y 2-buteno, en una etapa de destilación por extracción. La corriente (12) se alimenta a una etapa de isomerización, isomerizándose 2-buteno para dar 1-buteno. La mezcla gaseosa de productos de isomerización se separa por destilación en una corriente gaseosa de productos (15) que contiene predominantemente 1-buteno, y una corriente de recirculación (14), que contiene predominantemente n-butano, y además 2-buteno. Esta se devuelve a la BDH.

Los resultados de la simulación se representan en la tabla 2. La indicación de composición de corrientes (1) a (15) se efectúa en fracciones volumétricas.

ES 2 346 656 T3

Corriente nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Cantidad [kg/h]	39060	28600	1832	77250	10768 2	67572	17525 4	18588	15666 6	85434	71231	50481	20750	38190	12291
Propano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065	0,0000	0,0037	0,0018	0,0041	0,0000	0,0155	0,0220	0,0000	0,0000	0,0584
Propeno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Butano	1,0000	0,0000	0,0000	0,9424	0,1848	0,0000	0,1053	0,0001	0,1243	0,0006	0,4750	0,6750	0,0000	0,9325	0,0536
1-buteno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0609	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8193
2-buteno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0320	0,1307	0,0000	0,0479	0,0682	0,0442	0,0008	0,1675	0,2381	0,0000	0,0624	0,0000
1,3- butadieno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0126	0,0000	0,0657	0,0002	0,0776	0,0004	0,2963	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Agua	0,0000	0,0000	1,0000	0,0255	0,14344	0,0000	0,1498	0,9283	0,0091	0,0029	0,0267	0,0380	0,0000	0,0051	0,0000
Dióxido de carbono	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065	0,0000	0,0135	0,0011	0,0157	0,0150	0,0176	0,0250	0,0000	0,0000	0,0662
Hidrógeno	0,0000	0,2853	0,0000	0,0000	0,2230	0,0000	0,1268	0,0000	0,1497	0,2025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Oxígeno	0,0000	0,1429	0,0000	0,0000	0,0000	0,2100	0,0400	0,0001	0,0472	0,0635	0,0009	0,0013	0,0000	0,0000	0,0018
N2	0,0000	0,5718	0,0000	0,0000	0,2315	0,7900	0,4473	0,0002	0,5281	0,7141	0,0004	0,0006	0,0000	0,0000	0,0007
Temperatura [°C]	25,0	25,0	150,0	525,0	575,0	115,0	400,0	55,0	55,0	35,0	85	40,0	40,0	40,0	40,0
Presión [bar]	3,1	3,1	3,1	3,1	2,7	2,7	2,4	10,2	10,2	10,2	4,9	4,9	4,9	12,0	12,0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de butadieno a partir de n-butano con los pasos

- A) puesta a disposición de una corriente de gas de empleo a que contiene n-butano;
- B) alimentación de la corriente de gas de empleo que contiene n-butano a al menos una primera zona de deshidrogenado, y deshidrogenado catalítico no oxidativo de n-butano, obteniéndose una corriente gaseosa de productos b que contiene n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición, y en caso dado vapor de agua;
- C) alimentación de la corriente gaseosa de productos b del deshidrogenado catalítico no oxidativo y de un gas que contiene oxígeno a al menos una segunda zona de deshidrogenado, y deshidrogenado oxidativo de 1-buteno y 2-buteno, obteniéndose una corriente gaseosa de productos c que contiene n-butano, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y vapor de agua, que presenta un contenido más elevado en butadieno que la corriente gaseosa de productos b;
- D) separación de hidrógeno, de componentes secundarios de bajo punto de ebullición, y de vapor de agua, obteniéndose una corriente gaseosa de productos d constituida esencialmente por n-butano, 2-buteno y butadieno;
- E) separación de la corriente gaseosa de productos con 4 átomos de carbono d en una corriente constituida esencialmente por n-butano y 2-buteno e1, y una corriente de producto de valor constituida esencialmente por butadieno e2 mediante destilación por extracción;
- F) alimentación de la corriente constituida esencialmente por n-butano y 2-buteno e1 y de una corriente de circulación g que contiene 1-buteno y 2-buteno a una zona de destilación, y separación en una corriente de producto de valor rica en 1-buteno f1, una corriente de recirculación que contiene 2-buteno y n-butano f2, y una corriente que contiene 2-buteno f3, y recirculación de la corriente de recirculación f2 en la primera zona de deshidrogenado;
- G) alimentación de la corriente f3 que contiene 2-buteno a una zona de isomerización, e isomerización de 2-buteno para dar 1-buteno, obteniéndose una corriente de circulación g que contiene 1-buteno y 2-buteno, y recirculación de la corriente gaseosa de circulación g a la zona de destilación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el deshidrogenado no catalítico de n-butano se lleva a cabo por vía autotérmica.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la corriente de empleo que contiene n-butano a se obtiene a partir de liquefied petroleum gas (LPG).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la destilación por extracción se lleva a cabo con N-metilpirrolidona como agente de extracción.