



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 414**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04804421 .8**
96 Fecha de presentación : **30.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1708978**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.10.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de butadieno.**

30 Prioridad: **30.12.2003 DE 103 61 824**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.08.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.08.2010

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

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

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

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

Procedimiento para la obtención de butadieno.

La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de butadieno.

El butadieno (GB-A-628, 686) es una sustancia química básica importante y se utiliza, por ejemplo, para la fabricación de cauchos sintéticos (homopolímeros de butadieno, caucho de butadieno-estirolo o caucho de nitrilo) o para la obtención de terpolímeros termoplásticos (copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estirolo). El butadieno se hace reaccionar, además, obteniendo sulfolano, cloropreno y 1,4-hexametilenodiamina (mediante 1,4-diclorbuteno y nitrilo de ácido adipínico). Mediante la dimerización de butadieno se puede obtener, además, vinilciclohexeno, que puede ser deshidrogenado obteniendo estirolo.

El 1-buteno es, al igual que el butadieno, una sustancia química básica significativa. Partiendo de 1-buteno se obtienen, por ejemplo, por oxosíntesis, n-valeraldehído, y por metátesis, hexeno.

El butadieno y el 1-buteno pueden ser obtenidos mediante el craqueo por vapor (steam-cracking) de hidrocarburos saturados, en cuyo caso se parte usualmente de nafta como materia prima. En el caso del craqueo de nafta por vapor, se obtiene una mezcla de hidrocarburos de metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno, propino, aleno, butenos, butadieno, butinos, metilalenos, hidrocarburos C₅ y superiores.

La desventaja de la obtención de butadieno en el proceso de craqueo es que necesariamente se obtienen cantidades mayores de subproductos indeseados.

El objeto de la invención es poner a disposición un procedimiento para la obtención de butadieno a partir de 1-buteno y, opcionalmente, 1-buteno a partir de n-butano en el cual se obtienen subproductos en una cantidad lo más reducida posible.

El objeto se logra mediante un procedimiento para la obtención de butadieno a partir de n-butano, con los siguientes pasos:

- A) Preparación de un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano;
- B) Suministro del flujo de gas de alimentación que contiene n-butano a, al menos, una primera zona de deshidrogenación y una deshidrogenación no oxidativa, catalítica de n-butano, obteniendo un flujo de gas de productos b que contiene n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y, eventualmente, vapor de agua;
- C) Suministro del flujo de gas b de la deshidrogenación catalítica no oxidativa y de un gas que contiene oxígeno a, al menos, una segunda zona de deshidrogenación y una deshidrogenación oxidativa de 1-buteno y 2-buteno, obteniéndose un flujo de gas c que contiene n-butano, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y vapor de agua, que contiene una proporción mayor de butadieno que el flujo de gas de producto b;
- D) Separación de hidrógeno, de los componentes secundarios de bajo punto de ebullición y del vapor de agua, obteniendo un flujo de gas de productos C₄ d que consiste, esencialmente, en n-butano, 2-buteno y butadieno;
- E) Separación del flujo de gas de productos C₄ d en un flujo de retorno e1 que consiste, esencialmente, en n-butano y 2-buteno, y un flujo e2 conformado, esencialmente, por butadieno, a través de la destilación extractiva, y retorno a la zona de deshidrogenación del flujo de retorno e1 a la primera zona de deshidrogenación;
- F) eventualmente, suministro parcial o completo del flujo e2 que consiste, esencialmente, en butadieno a la zona de hidrogenación selectiva y la hidrogenación selectiva de butadieno hasta obtener 1-buteno y/o 2-buteno, obteniendo un flujo f que contiene 1-buteno y 2-buteno;
- G) eventualmente, suministro del flujo f que contiene 1-buteno y 2-buteno a una zona de destilación y separación de un flujo de producto de valor g1, obteniendo un flujo g2 que contiene 2-buteno;
- H) eventualmente, retorno a la primera o segunda zona de deshidrogenación del flujo g2 que contiene 2-buteno.

El procedimiento acorde a la invención se caracteriza por un aprovechamiento lo más efectivo posible de las materias primas. De ese modo, se minimizan las pérdidas de la materia prima n-butano a través del retorno de n-butano que no ha reaccionado en la deshidrogenación. A través del acople de la deshidrogenación no oxidativa catalítica y de la deshidrogenación oxidativa catalítica se logra una elevada ganancia de butadieno. En comparación con la obtención de butadieno a través del craqueo, el procedimiento se caracteriza por una elevada selectividad. No se obtienen subproductos. Se prescinde de la costosa separación de butadieno a partir de la mezcla de gas de producto del proceso de craqueo.

ES 2 344 414 T3

En una primera parte del procedimiento A, se pone a disposición un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano. Usualmente, se parte de una mezcla de gas rica en n-butano, como gas licuado de petróleo (liquefied petroleum gas, LPG) como materia prima. El LPG contiene, esencialmente, hidrocarburos C_2 - C_5 saturados. Además, también contiene metano y rastros de hidrocarburos C_6^+ . La composición del LPG puede oscilar fuertemente. Ventajosamente, el LPG utilizado contiene, al menos, 10% en peso de butanos.

De modo alternativo, se puede utilizar un flujo de C_4 purificado de crackers o refinerías.

En una variante del procedimiento acorde a la invención, la preparación del flujo de gas de alimentación de deshidrogenación que contiene n-butano comprende los siguientes pasos:

(A1) preparación de un flujo de LPG,

(A2) Separación de propano y, eventualmente, metano, etano e hidrocarburos C_5^+ (sobre todo, pentanos, además, hexanos, heptanos, benzol, tolueno) del flujo de LPG, obteniendo un flujo que contiene un butanos (n-butano e isobutano),

(A3) Separación del isobutano del flujo que contiene butanos, obteniendo un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano, y, eventualmente, isomerización del isobutano obtenido, hasta obtener una mezcla de n-butano e isobutano y el retorno de la mezcla de n-butano e isobutano a la separación de isobutano.

La separación de propano y, eventualmente, metano, etano e hidrocarburos C_5^+ se lleva a cabo, por ejemplo, en una o múltiples columnas de rectificación usuales. Por ejemplo, en una primera columna pueden separarse, por la cabeza, los agentes de bajo punto de ebullición (metano, etano, propano) y en una segunda columna, en la cola, los agentes de alto punto de ebullición (hidrocarburos C_5^+). Se obtiene un flujo que contiene butanos (n-butano e isobutano), del cual se separa el isobutano, por ejemplo, en una columna de rectificación usual. El flujo restante que contiene n-butano se utiliza como flujo de gas de alimentación para la posterior deshidrogenación de butano.

El flujo de isobutano separado se somete, preferentemente, a una isomerización. Para ello, el flujo que contiene isobutano se suministra a un reactor de isomerización. La isomerización de isobutano para obtener n-butano puede llevarse a cabo como se describe en la memoria GB-A 2 018 815. Se obtiene una mezcla de n-butano/isobutano, suministrada a la columna de separación de n-butano/isobutano.

El flujo de isobutano separado también puede ser conducido a otra aplicación, por ejemplo, ser utilizado para la obtención de ácido metacrílico, poliisobuteno o metil-tert-butiléter.

En una parte del procedimiento B, el flujo de gas de alimentación que contiene n-butano es suministrado a la zona de deshidrogenación y se somete a una deshidrogenación no oxidativa catalítica. A su vez, en un reactor de deshidrogenación en un catalizador de deshidrogenación, el n-butano es deshidrogenado parcialmente obteniendo 1-buteno y 2-buteno, y obteniendo también butadieno. Además, se obtiene hidrógeno y, en cantidades menores, metano, etano, eteno, propano y propeno. Según el funcionamiento de la deshidrogenación, en la mezcla de gas del producto de la deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano pueden hallarse además óxidos de carbono (CO , CO_2), agua y nitrógeno. Además, en la mezcla de gas del producto se halla n-butano que no ha reaccionado.

La deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano puede llevarse a cabo con o sin gas que contiene oxígeno a modo de co-alimentación.

Una característica del funcionamiento no oxidativo a diferencia del funcionamiento oxidativo es la presencia de hidrógeno en el gas de salida. En el caso de la deshidrogenación oxidativa, no se forma hidrógeno libre en cantidades considerables.

La deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano en principio puede ser realizada en todos los tipos de reactores y en todos los funcionamientos conocidos en el estado de la técnica. Una descripción comparativamente amplia del procedimiento de deshidrogenación acorde a la invención también está contenida en "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (División de investigación de Catalytica®, deshidrogenación catalítica y procesos alternativos de deshidrogenación), (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, EE.UU.).

Una forma adecuada de reactor es el reactor de lecho fijo o el reactor de haz tubular. En ellos, el catalizador (catalizador de deshidrogenación y, en el caso de trabajos con oxígeno como co-alimentación, eventualmente, un catalizador de oxidación especial) se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Los tubos de reacción habitualmente se calientan indirectamente, gracias a que en el espacio que rodea a los tubos de reacción se consume un gas, por ejemplo, un hidrocarburo como el metano. A su vez, es favorable utilizar dicha forma indirecta de calentamiento sólo en el primer 20 a 30% de la longitud de la carga del lecho fijo y calentar el largo de la carga restante mediante el calor irradiado liberado en el marco del calentamiento indirecto hasta alcanzar la temperatura de reacción requerida. Los diámetros interiores usuales de los tubos de reacción son de, aproximadamente, 10 a 15 cm. Un reactor de haz de tubos de deshidrogenación típico comprende, aproximadamente,

ES 2 344 414 T3

- 300 a 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior de tubo de reacción oscila, habitualmente, entre los 300 a 1200°C, preferentemente, en el rango de 500 a 1000°C. La presión de trabajo se encuentra usualmente entre 0,5 y 8 bar, frecuentemente entre 1 y 2 bar si se utiliza una dilución reducida de vapor de agua (análoga al procedimiento Linde para la deshidrogenación de propano), pero también entre 3 y 8 bar si se utiliza una dilución elevada de vapor de agua (análoga al procedimiento STAR (siglas en inglés: “steam active reforming process”), para la deshidrogenación de propano o butano de Phillips Petroleum Co., véase las memorias US 4 902 849, US 4 996 387 y US 5 389 342). Las cargas habituales de catalizador (GHSV) se encuentran entre 500 a 2000 h⁻¹, respecto del hidrocarburo utilizado. La geometría del catalizador puede ser, por ejemplo, esférica o cilíndrica (hueca o maciza).
- La deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano también puede llevarse a cabo con un catalizado heterogéneo, en un lecho fluidizado, como se describe en Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313. A su vez, es conveniente accionar para ello dos lechos fluidizados uno junto a otro, de los cuales uno en general se halla en estado de regeneración. La presión de trabajo habitualmente es de 1 a 2 bar, la temperatura de deshidrogenación, en general, de 550 a 600°C. La temperatura requerida para la deshidrogenación se aplica al sistema de reacción calentando previamente el catalizador de deshidrogenación hasta alcanzar la temperatura de reacción. Adicionando co-alimentaciones que contienen oxígeno, se puede prescindir de los precalentadores, y el calor requerido se genera directamente en el sistema del reactor a través de la combustión de hidrógeno y/o hidrocarburos en presencia de oxígeno. Eventualmente, se puede agregar adicionalmente una co-alimentación que contiene hidrógeno.
- La deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano puede llevarse a cabo con o sin gas que contiene oxígeno a modo de co-alimentación, en un reactor con bandejas. Éste contiene uno o múltiples lechos de catalización seguidos. La cantidad de lechos de catalización puede variar de 1 a 20, convenientemente, de 1 a 6, preferentemente, de 1 a 4 y de modo preferido, sobre todo, entre 1 y 3. Los lechos de catalización son atravesados, preferentemente, de modo radial o axial, por el gas de reacción. En general, un reactor de bandejas de ese tipo se acciona con un lecho fijo de catalización. En el caso más simple, los lechos de catalización están dispuestos en un reactor de horno de cuba de modo axial o en los pasos anulares de rejillas cilíndricas dispuestas de manera concéntrica. Un reactor de horno de cuba corresponde a una bandeja. La realización de la deshidrogenación en un único reactor de horno de cuba corresponde a un modo de ejecución preferido, en el cual se puede trabajar con una co-alimentación que contiene oxígeno. En otro modo de ejecución preferido, la deshidrogenación se lleva a cabo en un reactor de bandeja con 3 lechos de catalización. En el caso de un funcionamiento sin gas que contiene oxígeno como co-alimentación, la mezcla de gas de reacción se somete a un calentamiento intermedio en su recorrido de un lecho de catalización al siguiente lecho de catalización en el reactor de bandejas, por ejemplo, por el paso por superficies de intercambio térmico calentadas con gases calientes o el paso por tubos calentados con gases de combustión calientes.
- En un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, la deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano se lleva a cabo de modo autotérmico. Para ello, a la mezcla de gas de reacción de la deshidrogenación de n-butano se le agrega, al menos, en una zona de reacción, oxígeno adicional, y se quema, al menos parcialmente, el hidrógeno y/o hidrocarburo contenido en la mezcla de gas de reacción, por lo cual, al menos una parte del calor de deshidrogenación requerido se genera en la, al menos, única zona de reacción directamente en la mezcla de gas de reacción.
- En general, la cantidad de gas que contiene oxígeno adicionado a la mezcla de gas de reacción se selecciona de modo tal que, gracias a la combustión del hidrógeno presente en la mezcla de gas de reacción y, eventualmente, de los hidrocarburos presentes en la mezcla de gas de reacción y/o del carbono presente en forma de coque, se genere la cantidad de calor requerida para la deshidrogenación del n-butano. En general, la cantidad de oxígeno total suministrada es, en relación a la cantidad total de butano, de 0,001 a 0,5 mol/mol, preferentemente, de 0,005 a 0,2 mol/mol, especialmente preferido, de 0,05 a 0,2 mol/mol. El oxígeno puede suministrarse, o bien como oxígeno puro, o como un gas que contiene oxígeno, por ejemplo, en forma de aire. Los gases inertes y los gases de combustión obtenidos generalmente actúan como diluyentes adicionales e impulsan, de ese modo, la deshidrogenación catalizada de modo heterogéneo.
- El hidrógeno quemado para la generación de calor es el hidrógeno obtenido en la deshidrogenación catalítica de n-butano, así como, eventualmente, el hidrógeno adicional agregado a la mezcla de gas de reacción en forma de gas que contiene hidrógeno. Preferentemente, debe haber tanto hidrógeno presente que la relación de mol H₂/O₂ en la mezcla de gas de reacción tras el suministro de oxígeno sea de 1 a 10, preferentemente, de 2 a 5 mol/mol. En el caso de reactores de múltiples etapas, esto vale para cada suministro intermedio de gas que contiene oxígeno y eventualmente hidrógeno.
- La combustión de hidrógeno se lleva a cabo de modo catalítico. Generalmente, el catalizador de deshidrogenación utilizado también cataliza la combustión de los hidrocarburos y del hidrógeno con oxígeno, de modo que, en principio, no se requiere ninguno de los diferentes catalizadores de oxidación especiales. En un modo de ejecución, se trabaja en presencia de uno o múltiples catalizadores de oxidación, que catalizan selectivamente la combustión de hidrógeno con oxígeno en presencia de hidrocarburos. Por ello, la combustión de estos hidrocarburos con oxígeno para obtener CO, CO₂ y agua se lleva a cabo sólo en una medida subordinada. Preferentemente, el catalizador de deshidrogenación y el catalizador de oxidación están presentes en diferentes zonas de reacción.
- En el caso de una conducción de reacción de múltiples etapas, el catalizador de oxidación puede hallarse en sólo una, en múltiples o en todas las zonas de reacción.

El catalizador que cataliza selectivamente la oxidación de hidrógeno está dispuesto, preferentemente, en los puntos en que reinan mayores presiones parciales de oxígeno que en otros puntos del reactor, especialmente, cerca del punto de suministro del gas que contiene oxígeno. El suministro de gas que contiene oxígeno y/o de gas que contiene hidrógeno puede llevarse a cabo en uno o múltiples puntos del reactor.

En un modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención se lleva a cabo una alimentación intermedia de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno antes de cada bandeja de un reactor de bandejas. En otro modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, la alimentación de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno se lleva a cabo antes de cada bandeja, excepto antes de la primera bandeja. En un modo de ejecución, tras cada punto de suministro se encuentra una capa de un catalizador de oxidación especial, seguida de una capa de catalizador de deshidrogenación. En otro modo de ejecución, no hay un catalizador de oxidación especial. La temperatura de deshidrogenación generalmente es de 400 a 1100°C, la presión en el último lecho de catalización, en general, de 0,2 a 5 bar, preferentemente, de 1 a 3 bar. La carga (GHSV) generalmente es de 500 a 2000 h⁻¹, en el caso de un funcionamiento de carga elevada, también de hasta 100 000 h⁻¹, preferentemente, de entre 4000 y 16 000 h⁻¹.

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

Los catalizadores de deshidrogenación utilizados presentan, en general, un portador y una masa activa. A su vez, el portador, en general, consiste en un óxido o un óxido mixto resistente al calor. Los catalizadores de deshidrogenación contienen como portador, preferentemente, un óxido de metal, seleccionado del grupo conformado por óxido de circonio, óxido de cinc, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de lantano, óxido de cerio y sus mezclas. En el caso de las mezclas, se puede tratar de mezclas físicas o también de fases de mezclas químicas, como óxidos mixtos de magnesio o cinc y aluminio. Los portadores preferidos son el óxido de circonio y/o el óxido de silicio, se prefieren especialmente las mezclas de óxido de circonio y óxido de silicio.

La masa activa de los catalizadores de deshidrogenación contienen, en general, uno o múltiples elementos del subgrupo VIII, preferentemente, platino y/o paladio, de modo especialmente preferido, platino. Por otro lado, los catalizadores de deshidrogenación pueden presentar uno o múltiples elementos del grupo principal I y/o II, preferentemente, potasio y/o cesio. Los catalizadores de deshidrogenación pueden contener, además, uno o múltiples elementos del subgrupo III, inclusive los lantánidos y actínidos, preferentemente, lantano y/o cerio. Finalmente, los catalizadores de deshidrogenación pueden presentar uno o múltiples elementos del grupo principal III y/o IV preferentemente, uno o múltiples elementos del grupo conformado por boro, galio, silicio, germanio, estaño y plomo, de modo especialmente preferido, estaño.

En un modo de ejecución preferido, el catalizador de deshidrogenación contiene, al menos, un elemento del subgrupo 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 subgrupo III, incluyendo los lantánidos y actínidos.

Acorde a la invención, se pueden utilizar, por ejemplo, todos los catalizadores de deshidrogenación publicados en las memorias WO 99/46039, US 4 788 371, EP-A 705 136, WO 99/29420, US 5 220 091, US 5 430 220, US 5 877 369, EP 0 117 146, DE-A 199 37 106, DE-A 199 37 105 y DE-A 199 37 107. Los catalizadores especialmente preferidos para las variantes descritas anteriormente para la deshidrogenación autotérmica de n-butano son los catalizadores acordes al ejemplo 1, 2, 3 y 4 de la memoria DE-A 199 37 107.

La deshidrogenación de n-butano se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de vapor de agua. El vapor de agua agregado sirve como portador de calor y contribuye a la gasificación de los sedimentos orgánicos sobre los catalizadores, por lo cual contrarresta el coquizado de los catalizadores y se incrementa la duración de los catalizadores. A su vez, los sedimentos orgánicos se transforman en monóxido de carbono, dióxido de carbono y, eventualmente, en agua.

El catalizador de deshidrogenación puede regenerarse de manera conocida. A la mezcla de gas de reacción se le puede adicionar vapor de agua o conducir, cada tanto, un gas que contiene oxígeno, a través de la carga del catalizador a una temperatura elevada, y quemar el carbono eliminado. Gracias a la dilución con vapor de agua se desplaza el equilibrio respecto de los productos de la deshidrogenación. Eventualmente, tras la regeneración, el catalizador se reduce con un gas que contiene hidrógeno.

En el caso de la deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano se obtiene una mezcla que además de butadieno 1-buteno, 2-buteno y n-butano que no ha reaccionado, contiene componentes secundarios. Los componentes secundarios usuales son hidrógeno, vapor de agua, nitrógeno, CO y CO₂, metano, etano, eteno, propano y propeno. La composición de la mezcla de gas que abandona la primera zona de deshidrogenación puede variar fuertemente, dependiendo del funcionamiento de la deshidrogenación. En la realización de la deshidrogenación autotérmica preferida, suministrando oxígeno e hidrógeno adicional, la mezcla de gas de producto presenta una proporción comparativamente elevada de vapor de agua y óxidos de carbono. En el funcionamiento sin suministro de oxígeno, la mezcla de gas de producto de la deshidrogenación no oxidativa presenta una proporción comparativamente elevada de vapor de agua.

El flujo de gas de producto de la deshidrogenación no oxidativa autotérmica de n-butano contiene habitualmente 0,1 a 15% en volumen de butadieno, 1 a 15% en volumen de 1-buteno, 1 a 25% en volumen de 2-buteno (cis/trans-2-buteno), 20 a 70% en volumen de n-butano, 1 a 70% en volumen de vapor de agua, 0 a 10% en volumen de

ES 2 344 414 T3

hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), 0,1 a 40% en volumen de hidrógeno, 0 a 70% en volumen de nitrógeno y 0 a 15% en volumen de óxidos de carbono.

El flujo de gas de producto b que sale de la primera zona de deshidrogenación se separa, preferentemente, en dos flujos parciales, asimismo, sólo uno de los dos flujos parciales es sometido a las siguientes partes de procedimiento C a G y el segundo flujo parcial es reconducido a la primera zona de deshidrogenación. Un modo de funcionamiento correspondiente está descrito en la memoria DE-A 102 11 275. Pero también se puede someter todo el flujo de gas de producto b de la deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano a las partes de procedimiento C a G.

Acorde a la invención, a la deshidrogenación no oxidativa catalítica se le postconecta una deshidrogenación oxidativa (oxideshidrogenación) como parte del procedimiento C. Allí se deshidrogenan esencialmente 1-buteno y 2-buteno obteniéndose 1,3-butadieno, asimismo en general el 1-buteno se agota por completo.

En principio, dicha deshidrogenación puede ser realizada en todos los tipos de reactores y en todos los funcionamiento conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, en el lecho fluidizado, en el horno de bandejas, en el reactor de lecho fijo o el reactor de haz tubular o en el reactor de intercambio térmico de placas. Para la realización de la deshidrogenación oxidativa se requiere de una mezcla de gas que presenta una relación molar de oxígeno: n-buteno de, al menos, 0,5. Se prefiere trabajar con una relación de oxígeno: n-buteno de 0,55 a 50. Para el ajuste de este valor, en general se mezcla la mezcla de gas de producto proveniente de la deshidrogenación no oxidativa catalítica con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno. La mezcla de gas obtenida que contiene oxígeno se suministra luego a la oxideshidrogenación.

Los catalizadores especialmente adecuados para la oxideshidrogenación generalmente se basan en un sistema de óxido de metal múltiple que contiene Mo, Bi, O, y que, en general, contiene adicionalmente hierro. En general, el sistema de catalizador contiene otros componentes adicionales de los grupos 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.

Los catalizadores adecuados y su fabricación se describen, por ejemplo, en las memorias 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 $\text{Mo}_{12}\text{BiBiNi}_7\text{Al}_3\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{O}_x$), US 4 336 409 ($\text{Mo}_{12}\text{BiNi}_6\text{Cd}_2\text{Cr}_3\text{P}_{0,5}\text{O}_x$), 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 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 gran cantidad de los catalizadores de óxido de metal múltiple adecuados para la oxideshidrogenación se puede integrar bajo la fórmula general (I):



en la cual las variables tienen 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 por la valencia y la frecuencia de los elementos diferentes a oxígeno en (I).

En el procedimiento acorde a la invención, para la oxideshidrogenación se utiliza un sistema de óxido de metal múltiple que contiene Mo, Bi, Fe, O, asimismo, se prefiere especialmente un sistema de óxido de metal múltiple que contiene Mo, Bi, Fe, Cr, O ó Mo, Bi, Fe, Zr, O. Los sistemas preferidos están descritos, por ejemplo, en las memorias 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 $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4 424 141 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), 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 $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), US 3 911 039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 25 30 959 y DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$). La obtención y la caracterización de los catalizadores mencionados están descritas extensamente en las memorias citadas.

El catalizador para la oxideshidrogenación en general se implementa como un cuerpo moldeado con un tamaño medio de más de 2 mm. A causa de la pérdida de presión que hay que tener en cuenta, y que se presenta durante la

ES 2 344 414 T3

realización del procedimiento en general, no son adecuados los cuerpos moldeados más reducidos. Mencionamos a modo de ejemplo de cuerpos moldeados adecuados a pastillas, cilindros, cilindros huecos, aros, esferas, barras, ruedas o piezas extruidas. Formas especiales, como, por ejemplo “trilobes” y “tristars” (véase la memoria EP-A-0 593 646) o cuerpos moldeados con, al menos, una entalladura en la cara exterior (véase US 5 168 090) también son posibles.

En general, el catalizador utilizado puede ser implementado como catalizador monolítico. En este caso, todo el cuerpo moldeado del catalizador consiste en la masa activa, incluyendo eventuales elementos auxiliares como grafito o agentes porógenos, así como otros componentes. Demostró ser especialmente favorable utilizar como catalizador monolítico al catalizador que contiene Mo, Bi, Fe, O para la oxideshidrogenación de n-buteno para obtener butadieno.

Además, es posible aplicar la masa activa del catalizador sobre un portador, por ejemplo, un cuerpo moldeado inorgánico oxidico. Tales catalizadores en general se denominan catalizadores de cáscara.

La oxideshidrogenación, en general, se lleva a cabo a temperaturas de 220 a 490°C y preferentemente, de 250 a 450°C. Se selecciona una presión de entrada del reactor que sea suficiente para superar las resistencias al flujo presentes en la instalación y en el procesamiento posterior. Esta presión de entrada del reactor en general se encuentra entre 0,005 y 1 MPa de sobrepresión, preferentemente, entre de 0,01 y 0,5 MPa. Naturalmente, la presión de gas utilizada en el área de entrada del reactor desciende a lo largo de toda la carga del catalizador.

A través del acople de la deshidrogenación no oxidativa, catalítica, preferentemente autotérmica, con la deshidrogenación oxidativa de los n-butenos obtenidos, se obtiene una ganancia de butadieno mucho más elevada, en relación al n-butano utilizado. Además, la deshidrogenación no oxidativa puede funcionar de un modo más cuidadoso. Las ganancias comparables de butadieno mediante una deshidrogenación no oxidativa sólo se obtendrían con una selectividad notablemente menor. Con una deshidrogenación exclusivamente oxidativa sólo se obtienen conversiones de n-butano reducidas.

El flujo de gas de producto c que abandona la deshidrogenación oxidativa contiene, además de butadieno y n-butano que no ha reaccionado, 2-buteno y vapor de agua. Como componentes secundarios contiene, en general, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno, eventualmente, hidrógeno así como hidrocarburos que contienen oxígeno, los denominados oxigenatos. En general, sólo contiene cantidades reducidas de 1-buteno.

En general, el flujo c de gas de producto que abandona la deshidrogenación no oxidativa contiene 2 a 40% en volumen de butadieno, 20 a 80% en volumen de n-butano, 0,5 a 40% en volumen de 2-buteno, 0 a 5% en volumen de 1-buteno, 0 a 70% en volumen de vapor de agua, 0 a 10% en volumen de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), 0,1 a 40% en volumen de hidrógeno, 0 a 70% en volumen de nitrógeno y 0 a 10% en volumen de óxidos de carbono y 0 a 10% en volumen de oxigenatos. Los oxigenatos pueden ser, por ejemplo, furano, ácido acético, anhídrido de ácido maleico, ácido fórmico y butiraldehído.

En una parte del procedimiento D, son separados del flujo de gas de producto de la deshidrogenación de n-butano, al menos parcialmente, pero preferentemente, completamente, los componentes secundarios de bajo punto de ebullición diferentes de los hidrocarburos C₄ (n-butano, iso-butano, 1-buteno, cis-/trans-2-buteno, iso-buteno, butadieno), obteniendo un flujo de gas de producto C₄ d.

En un modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, en la parte de procedimiento D, primero se separa el agua del flujo de gas de producto c. La separación de agua puede llevarse a cabo, por ejemplo, por separación por condensación por refrigeración y/o compresión del flujo de gas de producto c y puede ser realizada en uno o múltiples niveles de refrigeración y/o compresión.

La separación de los componentes secundarios de bajo punto de ebullición con un elevado punto de ebullición del flujo de gas de producto puede ser realizada a través de los procedimientos de separación usuales como la destilación, rectificación, procedimiento con membranas, absorción o adsorción.

Para separar el hidrógeno presente en el flujo de gas de producto c, eventualmente, tras la refrigeración, por ejemplo, en un termocambiador indirecto, la mezcla de gas de producto puede, ser conducida por una membrana configurada en general como tubo que es sólo permeable al hidrógeno molecular. El hidrógeno molecular separado de ese modo puede, en el caso de ser necesario, ser aplicado al menos parcialmente en la deshidrogenación, o ser conducido a otro empleo, por ejemplo, para generar energía eléctrica en células de combustible.

El dióxido de carbono contenido en el flujo de gas de producto c puede ser separado mediante lavado de gas de CO₂. Al lavado de gas de dióxido de carbono puede preconnectarse una etapa de combustión separada, en la cual el monóxido de carbono se oxida selectivamente obteniendo dióxido de carbono.

En un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, se separan los componentes gaseosos no condensables, o de bajo punto de ebullición, como hidrógeno, oxígeno, óxidos de carbono, hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano, propeno) y, eventualmente, nitrógeno, de los hidrocarburos C₄, en un ciclo de absorción y desorción, mediante un absorbente de alto punto de ebullición, obteniendo un flujo de gas de producto c que contiene esencialmente los hidrocarburos C₄. En general, el flujo de gas de producto C₄ c está

ES 2 344 414 T3

conformado por, al menos, 80% en volumen, preferentemente, al menos, 90% en volumen, de modo especialmente preferido, de, al menos, 95% en volumen de hidrocarburos C_4 . El flujo d consiste, esencialmente, en n-butano, 2-buteno y butadieno.

5 Para ello, en una etapa de absorción se pone en contacto el flujo de gas de producto c, tras una previa separación de agua, con un absorbente inerte, y los hidrocarburos C_4 son absorbidos por el absorbente inerte, obteniendo un absorbente cargado con los hidrocarburos C_4 y un gas de escape que contiene los restantes componentes gaseosos. En una etapa de desorción se liberan nuevamente los hidrocarburos C_4 del absorbente.

10 Los absorbentes utilizados en la etapa de absorción, generalmente son solventes de elevado punto de ebullición, en los que la mezcla de hidrocarburos C_4 presenta una solubilidad notablemente mayor que los componentes gaseosos restantes por separar. La absorción puede llevarse a cabo a través de un simple paso del flujo de gas de producto c a través del absorbente. Pero también puede llevarse a cabo en columnas o en absorbedores de rotación. Se puede trabajar, a su vez, con flujo continuo, flujo invertido o flujo cruzado. Las columnas de absorción adecuadas son, por ejemplo, 15 columnas de plato con platos de burbujas, centrífugas, y/o platos de cribas, columnas con empaques estructurados, por ejemplo, empaques de chapa con una superficie específica de 100 a 1000 m^2/m^3 como Mellapak® 250 Y, y columnas de cuerpos de llenado. Pero también se pueden utilizar torres lavadoras y de pulverización, absorbedores de bloque de grafito, absorbedores de superficie, como absorbedores de superficie gruesa y superficie delgada, así como columnas de rotación, lavadores de patillos, lavadores de velos cruzados y lavadores de rotación.

20 Los absorbentes adecuados son solventes comparativamente homopolares orgánicos, por ejemplo, alquenos C_8 a C_{18} alifáticos, o s aromáticos como las fracciones de aceite medio de la destilación de parafina, o éter con grupos voluminosos, o mezclas de estos solventes, asimismo se les puede adicionar un solvente polar, como 1,2-dimetilftalato. Los absorbentes adecuados son, además, ésteres de ácido benzoico y ácido ftálico con alcanos C_1 - C_8 de cadena linear, 25 como ácido benzoico-n-butiléster, metiléster de ácido benzoico, etiléster de ácido benzoico, dimetiléster de ácido ftálico, dietiléster de ácido ftálico, así como los denominados aceites portadores de calor, como bifenilo y difeniléter, sus derivados de cloro, así como triarilalquenos. Un absorbente adecuado es una mezcla de bifenil y difeniléter, preferentemente, en la composición azeotrópica, por ejemplo, el Diphyt® adquirible en el comercio. Esta mezcla de solvente contiene, frecuentemente, dimetilftalato en una cantidad de 0,1 a 25% en peso. Son además, absorbentes adecuados 30 los octanos, nonanos, decanos, undecanos, dodecanos, tridecanos, tetradecanos, pentadecanos, hexadecanos, heptadecanos y octadecanos o fracciones obtenidas de flujos de refinerías que contienen como componentes principales los alcanos lineales nombrados.

Para la desorción de los hidrocarburos C_4 , el absorbente cargado se calienta y/o se distiende a una presión más 35 baja. De modo alternativo, la desorción también puede llevarse a cabo mediante agotamiento o en combinación con distensión, calentamiento y agotamiento, en uno o múltiples pasos de procedimiento. El absorbente regenerado en la etapa de desorción se reconduce a la etapa de absorción.

40 En una variante del procedimiento, la etapa de desorción se lleva a cabo a través de la distensión y/o el calentamiento del agente de desorción.

La separación D, en general, no es completa, de modo que en un flujo de gas de producto C_4 , según el tipo de separación, aún pueden hallarse rastros reducidos de otros componentes gaseosos, especialmente, de los hidrocarburos 45 de bajo punto de ebullición.

La reducción del volumen de flujo, provocada también por la separación D, reduce la carga de los siguientes pasos de procedimiento.

50 El flujo de gas de producto C_4 d que consiste, esencialmente, en n-butano, 2-buteno y butadieno contiene, en general, 20 a 80% en volumen de butadieno, 20 a 80% en volumen de butano y 0 a 50% en volumen de 2-buteno.

En un paso de procedimiento E, el flujo de gas de producto C_4 d es separado mediante destilación extractiva en un flujo de retorno conformado, esencialmente, por n-butano y 2-buteno e1 y un flujo e2 que contiene butadieno. El flujo e1 es reconducido a la primera zona de deshidrogenación.

55 La destilación extractiva puede llevarse a cabo, por ejemplo, como se describe en Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie (Petróleo - gas natural - petroquímica) tomo 34 (8), páginas 343-346 o en Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie (Enciclopedia de la química técnica Ullmann), tomo 9, 4ª edición, 1975, páginas 1 a 18.

60 Para ello, el flujo de gas de producto C_4 d se pone en contacto con un medio de extracción, preferentemente, una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP) y agua, en una zona de extracción. La zona de extracción generalmente está ejecutada como una columna de lavado que contiene platos, cuerpos de llenado o empaques como insertos. Ésta presenta, generalmente, 30 a 70 platos teóricos, para obtener un efecto de separación suficientemente bueno. La columna de lavado presenta, preferentemente, una zona de retrolavado en la cabeza de la columna. Esta zona de 65 retrolavado sirve para la recuperación del elemento de extracción contenido en la fase gaseosa mediante el retorno líquido de hidrocarburo, para lo cual, previamente, se condensa la fracción de cabeza. Las temperaturas habituales en la cabeza de la columna se encuentran entre los 30 y 60°C. La relación de masa del medio de extracción respecto del flujo de gas de producto C_4 d en la alimentación de la zona de extracción en general es de 10:1 a 20:1.

ES 2 344 414 T3

Los medios de extracción adecuados son, por ejemplo, butirolactona, nitrilos como acetonitrilo, propionitrilo, metoxipropionitrilo, cetonas como acetona, furfural, amida ácida alifática baja N alquilo-sustituida, como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, N-formilmorfolina, amida ácida cíclica N-alquilo sustituida (lactamas) como N-alquilpirrolidonas, especialmente N-metilpirrolidona (NMP). En general, se utilizan las amidas ácidas alifáticas bajas N alquilo-sustituidas o las amidas ácidas cíclicas N-alquilo sustituidas. Son especialmente ventajosas la dimetilformamida, el acetonitrilo, el furfural y especialmente, la NMP.

Sin embargo, también pueden utilizarse las mezclas de estos medios de extracción, por ejemplo, de NMP y acetonitrilo, mezclas de dichos medios de extracción con cosolventes y/o terc.-butiléter, por ejemplo, metil-terc-butiléter, etilterc-butiléter, propil-terc-butiléter, n- o iso-butil-terc-butiléter. Es especialmente adecuada la NMP, preferentemente, en una solución acuosa, preferentemente con 0 a 20% en peso de agua, de modo especialmente preferido, con 7 a 10% en peso de agua, especialmente, con 8,3% en peso de agua.

En la zona de extracción se forma un flujo gaseoso e1 que consiste, esencialmente, en n-butano y 2-butenos y una solución de extracción que contiene butadieno. En general, el flujo de retorno d1 que consiste, esencialmente, en n-butano y 2-butenos, contiene 50 a 100% en volumen de n-butano, 0 a 50% en volumen de 2-butenos y 0 a 3% en volumen de otros componentes como isobutano, isobuteno, propano, propeno e hidrocarburos C₅⁺.

La solución de extracción se pasa a una zona de desorción con una presión reducida y/o una temperatura elevada respecto de la zona de extracción, asimismo se desorbe el butadieno de la solución de extracción. La zona de desorción puede, por ejemplo, ejecutarse en forma de columna de lavado, que presente 5 a 15, preferentemente, 8 a 10 etapas teóricas y una zona de retrolavado con, por ejemplo, 4 etapas teóricas. Dicha zona de retrolavado sirve para la recuperación del medio de extracción contenido en la fase gaseosa mediante el retorno líquido de hidrocarburo, para lo cual, previamente, se condensa la fracción de cabeza. Como insertos están previstos empaques, platos o cuerpos de llenado. La presión en la cabeza de la columna es de, por ejemplo, 1,5 bar. Las temperaturas en el depósito de la columna se encuentran, en general, entre los 130 y 150°C.

En general, el flujo e2 obtenido en la cabeza de la columna contiene 90 a 100% en volumen de butadieno, 0 a 10% en volumen de 2-butenos y 0 a 10% en volumen de n-butano e isobutano.

En un modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, en otro paso del procedimiento F, el flujo e2 que consiste, esencialmente, en butadieno, es conducido a la zona de hidrogenación y el butadieno es hidrogenado hasta obtener 1-butenos y/o 2-butenos, obteniendo un flujo f que contiene 1-butenos y 2-butenos.

El flujo e2 que consiste esencialmente en butadieno puede ser suministrado completamente o parcialmente a la zona de hidrogenación selectiva. De esta manera, es posible configurar de manera variable las cantidades del butadieno y 1-butenos y adaptarlas en todo momento a la necesidad.

La hidrogenación selectiva puede ser llevada a cabo de manera en sí conocida en la fase gaseosa, fase líquida o fase granulada. Preferentemente, la hidrogenación selectiva se lleva a cabo en la fase líquida o granulada con un catalizador de hidrogenación dispuesto de modo fijo. Como catalizadores de hidrogenación se pueden utilizar los catalizadores portantes de metal noble, que contienen paladio, platino, plata, oro, rodio, rutenio, osmio o mezclas de estos metales. Como catalizadores de hidrogenación se prefieren especialmente los catalizadores portantes que contienen paladio. Un catalizador de hidrogenación preferido está descrito, por ejemplo, en la memoria EP-A 0 992 284. Éste contiene metales del grupo 8, 9 y 10 del sistema periódico, especialmente, rutenio, rodio, paladio y/o platino, sobre un portador de óxido de aluminio, además de, al menos, otro metal del grupo 11 del sistema periódico, preferentemente, cobre y/o plata. La proporción que presenta el catalizador, de metal del grupo 8, 9 o 10 del sistema periódico es, a su vez, en general 0,05 a 2% en peso, preferentemente, 0,1 a 0,5% en peso.

La hidrogenación selectiva puede ser realizada en uno o múltiples reactores postconectados. La hidrogenación selectiva puede ser ejecutada, por ejemplo, en dos pasos. La temperatura se encuentra, de manera usual, en el área de 0°C a 180°C y la presión, en el área de 2 a 50 bar. En un modo de ejecución, la hidrogenación selectiva es llevada a cabo a una temperatura de 20 a 90°C y una presión en el área de 5 a 50 bar, asimismo, a cada mol de butadieno se le agrega 1 a 1,5 moles de hidrógeno.

El flujo f que abandona la zona de hidrogenación selectiva contiene, predominantemente, 1-butenos y 2-butenos y, además, n-butano. En general, el flujo f contiene 20 a 80% en volumen de 1-butenos, 20 a 80% en volumen de 2-butenos y 0 a 10% en volumen de n-butano. Además, el flujo f puede contener cantidades reducidas de otros componentes gaseosos como isobutano, isobuteno y butadieno, en general, en cantidades de 0 a 5% en volumen, preferentemente, de 0 a 1% en volumen.

Eventualmente, en otro paso de procedimiento G, el flujo obtenido f que contiene, esencialmente, 1-butenos y 2-butenos, es suministrado a la zona de destilación. Allí se obtiene un flujo de producto de valor g1 que consiste, esencialmente, en 1-butenos y un flujo de retorno g2 que contiene 2-butenos. El flujo de retorno g2 es reconducido a la primera o segunda zona de deshidrogenación. El flujo de producto de valor g1 es excluido hacia fuera del procedimiento.

La zona de destilación consiste generalmente en una columna de destilación con, en general, 30 a 80, preferentemente, 40 a 75 niveles de separación teóricos. Son adecuadas, por ejemplo, las columnas de platos de campana,

ES 2 344 414 T3

columnas de cuerpos de llenado, columnas de empaque o columnas con pared divisoria. La relación del retorno es, en general, de 10 a 50. La destilación es realizada, en general, a una presión de 5 a 20 bar.

En la parte superior de la columna, preferentemente, en la cabeza de la columna, se extrae el flujo g1 que consiste, esencialmente, en 1-buteno. Esta contiene, en general, al menos, 90% en volumen, preferentemente, al menos, 95% en volumen de 1-buteno y, además, hasta 10% en volumen, preferentemente, hasta 5% en volumen de otros componentes como n-butano, isobutano, iso-buteno, butadieno y 2-buteno.

En la parte inferior de la columna, preferentemente, en el quinto inferior de la columna, de modo especialmente preferido, en la cola de la columna y en hasta un máximo de 5 niveles teóricos por encima de la cola de la columna, se extrae el flujo g2 que contiene 2-buteno. En general, el flujo g2 contiene 55 a 95% en volumen de 2-buteno, además, 0 a 30% en volumen de n-butano y 0 a 15% en volumen de 1-buteno. Del flujo g2 que contiene 2-buteno se puede separar el flujo de gas de purga, para evitar el incremento del nivel de agentes con un alto punto de ebullición.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano (4), que se obtiene por la unión de un flujo de gas fresco (1) y de un flujo de retorno (12), se suministra a la primera etapa de deshidrogenación de n-butano (BDH), accionada de modo autotérmico, no oxidativa y catalítica (17). Para brindar el calor necesario para la deshidrogenación endotérmica se quema hidrógeno, de modo selectivo, suministrado como flujo (2) junto con el aire de combustión. Para contrarrestar una coquización del catalizador y prolongar al vida útil del mismo se agrega, además, vapor de agua (3). Se obtiene una mezcla de deshidrogenación (5) que se refrigera tras la salida de la etapa de la BDH y se suministra a la segunda etapa de deshidrogenación oxidativa de n-butano (ODH). Además, se el suministra un flujo de oxígeno (6) a la ODH. Para la BDH y la ODH se tomaron los grados de conversión o selectividades reflejados en la tabla 1, basados en resultados experimentales.

TABLA 1

Etapa de reacción	Conversión [%]	Selectividad [%]
Deshidrogenación autotérmica (BDH)	50,5 (n-butano)	98,4 (a buteno/butadieno)
Deshidrogenación oxidativa (ODH)	100,0 (1-buteno) 92,7(2-buteno)	95,0 (a butadieno)

El gas de salida (7) de la ODH se comprime en varias etapas con refrigeración intermedia. El producto de condensación (8) acuoso obtenido en la refrigeración intermedia se excluye hacia fuera del proceso. El gas comprimido que contiene butadieno (9) es conducido a una etapa de absorción accionada con tetradecano como absorbente. En la etapa de absorción se separa un flujo de gas inerte (10) del flujo de hidrocarburos C₄ (11). El flujo de hidrocarburos C₄ (11) es separado en una etapa de destilación extractiva, en un flujo que consiste, esencialmente, en butadieno (13) y en un flujo de retorno que contiene, predominantemente, n-butano (12).

Los resultados del cálculo de simulación están reunidos en la tabla 2. La composición de los flujos de materia (1) a (13) está indicada en proporciones de volumen.

Ejemplo 2

Adicionalmente a los pasos de procedimiento descritos en el ejemplo 1, se llevan a cabo los siguientes pasos de procedimiento: Un flujo parcial (14) del butadieno (13) obtenido en la etapa de destilación extractiva es conducido a una etapa de hidrogenación selectiva e hidrogenado con hidrógeno (18) hasta obtener una mezcla (15) de 1-buteno y 2-buteno. En una etapa de destilación, el flujo (15) de 1-buteno y 2-buteno es separado en un flujo de gas de producto (17) que consiste, esencialmente, en 1-buteno y en un flujo de retorno (16) rico en 2-buteno, que es reconducido a la BDH junto con el flujo de gas fresco (1) y el flujo de retorno (12).

Los resultados del cálculo de simulación están reunidos en la tabla 3. La composición de los flujos de materia está indicada en proporciones de volumen.

Tabla 2

Flujo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cantidad [kg/h]	24173	19242	1150	52279	72672	70378	143049	13929	129120	80264	48855	28105	20750
Propano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0785	0,0363	0,0000	0,0167	0,0073	0,0184	0,0003	0,0813	0,1397	0,0000
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
Butano	1,0000	0,0000	0,0000	0,8443	0,1729	0,0000	0,0794	0,0000	0,0939	0,0004	0,4208	0,7231	0,0000
1- Buteno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0561	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2- Buteno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0165	0,1216	0,0000	0,0041	0,0054	0,0038	0,0000	0,0171	0,0294	0,0000
1,3- butadieno	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0115	0,0000	0,0789	0,0000	0,0934	0,0004	0,4181	0,0000	1,0000
Agua	0,0000	0,0000	1,0000	0,0414	0,1566	0,0000	0,1610	0,9853	0,0102	0,0008	0,0428	0,0736	0,0000
Dióxido de carbono	0,0000	0,0000	0,0000	0,0181	0,0106	0,0000	0,0204	0,0015	0,0238	0,0253	0,0187	0,0322	0,0000
Hidrógeno	0,0000	0,2853	0,0000	0,0000	0,2019	0,0000	0,0927	0,0000	0,1096	0,1410	0,0000	0,0000	0,0000
Oxígeno	0,0000	0,1429	0,0000	0,0007	0,0001	0,2100	0,0450	0,0001	0,0532	0,0682	0,0008	0,0013	0,0000
Nitrógeno	0,0000	0,5718	0,0000	0,0004	0,2323	0,7900	0,5018	0,0002	0,5936	0,7635	0,0004	0,0006	0,0000
[°C]	25,0	25,0	150,0	500,0	550,0	115,0	400,0	55,0	55,0	35,0	50,0	40,0	40,0
Presión [bar]	3,1	3,1	3,1	3,1	2,7	2,7	2,4	10,5	10,5	10,5	4,9	4,9	4,9

Tabla 3

Flujo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Cantidad [kg/h]	377 93	291 72	177 1	986 85	1296 29	1158 42	2454 70	221 09	2233 61	13106 5	9229 6	5527 7	2075 0	1626 8	1687 5	5613 1	1126 1	606
Propano	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,20 55	0,10 40	0,00 00	0,04 87	0,01 49	0,054 4	0,000 7	0,213 2	0,347 2	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
Propeno	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
Butano	1,00 00	0,00 00	0,00 00	0,67 23	0,15 30	0,00 00	0,07 17	0,00 00	0,083 8	0,000 4	0,330 5	0,538 3	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
1- Buteno	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 05	0,05 82	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,670 0	0,010 0	0,999 0	0,000 0
2- Buteno	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,07 00	0,12 50	0,00 00	0,00 43	0,00 42	0,004 3	0,000 1	0,016 8	0,027 3	0,000 0	0,000 0	0,330 0	0,990 0	0,001 0	0,000 0
1,3- butadieno	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,01 39	0,00 00	0,08 38	0,00 00	0,098 0	0,000 7	0,386 0	0,000 0	1,000 0	1,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
Agua	0,00 00	0,00 00	1,00 00	0,02 67	0,13 03	0,00 00	0,15 45	0,97 95	0,014 8	0,010 4	0,027 7	0,045 2	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
Dióxido de carbono	0,00 00	0,00 00	0,00 00	0,02 39	0,01 70	0,00 00	0,02 43	0,00 12	0,028 1	0,029 3	0,024 8	0,040 5	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
Hidrógeno	0,00 00	0,28 53	0,00 00	0,00 00	0,19 31	0,00 00	0,09 03	0,00 00	0,105 6	0,141 3	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	1,000 0
Oxígeno	0,00 00	0,14 29	0,00 00	0,00 06	0,00 00	0,21 00	0,03 97	0,00 01	0,046 4	0,061 9	0,000 6	0,001 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0
Nitrógeno	0,00 00	0,57 18	0,00 00	0,00 03	0,20 54	0,79 00	0,48 27	0,00 02	0,564 4	0,755 2	0,000 3	0,000 5	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0	0,000 0

Tabla 3 (continuación)

Flujo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
[°C]	25,0	25,0	150,0	525,0	555,0	1115,0	400,0	55,0	55,0	35,0	80,0	40,0	40,0	40,0	60,0	85,0	70,0	25,0
p [bar]	3,1	3,1	3,1	3,1	2,7	2,7	2,4	10,2	10,2	10,2	10,2	4,9	4,0	4,9	20,0	10,0	10,0	20,0

REIVINDICACIONES

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

- A) Preparación de un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano;
- B) Suministro del flujo de gas de alimentación que contiene n-butano a, al menos, una primera zona de deshidrogenación y una deshidrogenación no oxidativa, catalítica, de n-butano, obteniendo un flujo de gas de productos b que contiene n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y, eventualmente, vapor de agua;
- C) Suministro del flujo de gas b de la deshidrogenación catalítica no oxidativa y de un gas que contiene oxígeno a, al menos, una segunda zona de deshidrogenación y una deshidrogenación oxidativa de 1-buteno y 2-buteno, obteniéndose un flujo de gas c que contiene n-butano, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y vapor de agua, que contiene una proporción mayor de butadieno que el flujo de gas de producto b;
- D) Separación de hidrógeno, de los componentes secundarios de bajo punto de ebullición y del vapor de agua, obteniendo un flujo de gas de productos C₄ d que consiste, esencialmente, en n-butano, 2-buteno y butadieno;
- E) Separación del flujo de gas de productos C₄ d en un flujo de retorno e₁ que consiste, esencialmente, en n-butano y 2-buteno, y un flujo e₂ conformado, esencialmente por butadieno, a través de la destilación extractiva, y retorno a la zona de deshidrogenación del flujo de retorno e₁ a la primera zona de deshidrogenación;
- E) eventualmente, suministro parcial o completo del flujo e₂ que consiste, esencialmente, en butadieno a la zona de hidrogenación selectiva y la hidrogenación selectiva de butadieno hasta obtener 1-buteno y/o 2-buteno, obteniendo un flujo f que contiene 1-buteno y 2-buteno;
- G) eventualmente, suministro del flujo f que contiene 1-buteno y 2-buteno a una zona de destilación y separación de un flujo de producto de valor g₁, obteniendo un flujo g₂ que contiene 2-buteno;
- H) eventualmente, retorno a la primera zona de deshidrogenación del flujo g₂ que contiene 2-buteno.

2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la deshidrogenación no oxidativa de n-butano se lleva a cabo de modo autotérmico.

3. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el flujo de alimentación a que contiene n-butano a es obtenido a partir de gas licuado de petróleo (LPG, por sus siglas en inglés: liquefied petroleum gas).

4. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 a 3, **caracterizado** porque la destilación extractiva se lleva a cabo con N-metilpirrolidona como medio de extracción.

5. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se llevan a cabo los pasos F) y G).