

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 912 331**

51 Int. Cl.:

C07C 5/48 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 53/75 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2018 PCT/IB2018/052810**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2018 WO18198015**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2018 E 18725647 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2022 EP 3615498**

54 Título: **Complejo que comprende una unidad de DHO con módulo de separación de oxígeno integrado**

30 Prioridad:

25.04.2017 CA 2965062

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2022

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

SERHAL, KAMAL;
SIMANZHENKOV, VASILY;
GOODARZANIA, SHAHIN;
GENT, DAVID y
WILLIAMSON, MARK

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 912 331 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Complejo que comprende una unidad de DHO con módulo de separación de oxígeno integrado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere en general a la deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos inferiores en los alquenos correspondientes. Más específicamente, la presente invención se refiere a un complejo químico para la DHO que incluye un módulo de separación de oxígeno.

10

Técnica anterior

La deshidrogenación oxidativa catalítica de alcanos en los alquenos correspondientes es una alternativa al craqueo con vapor, el método elegido por la mayoría de los productores a escala comercial de la actualidad. A pesar de su uso generalizado, el craqueo con vapor tiene sus desventajas. Primero, el craqueo con vapor consume mucha energía, requiere temperaturas en el intervalo de 700 °C a 1000 °C para satisfacer la naturaleza altamente endotérmica de las reacciones de craqueo. En segundo lugar, el proceso es costoso debido a la alta demanda de carburante, la necesidad de materiales de reactor que puedan soportar las altas temperaturas y la necesidad de separar los subproductos no deseados utilizando unidades de separación corriente abajo. En tercer lugar, la producción de subproductos de coque requiere paradas periódicas para limpieza y mantenimiento. Por último, para los productores de etileno, la selectividad por el etileno es solo de alrededor del 80-85 % para una tasa de conversión que generalmente no supera el 60 %. Por el contrario, la DHO funciona a temperaturas más bajas, no produce coque y el uso de catalizadores desarrollados más nuevos proporciona una selectividad para el etileno de alrededor del 98 % con una conversión cercana al 60 %. Las ventajas de la DHO, sin embargo, quedan eclipsadas por el requisito de la mezcla potencialmente catastrófica de oxígeno con un hidrocarburo.

15

20

25

El concepto de DHO se conoce desde al menos finales de la década de los 60. Desde entonces, se ha realizado un esfuerzo considerable para mejorar el proceso, incluida la mejora de la eficiencia y selectividad del catalizador. Esto ha dado como resultado numerosas patentes para varios tipos de catalizadores, incluidos tamices moleculares de carbono, fosfatos metálicos y, más en particular, óxidos metálicos mixtos. Las primeras patentes de EE. UU. N.º de catalizador cedidas a Petro-Tex Chemicals, incluyendo las Patentes de EE. UU. N.º 3.420.911 y 3.420.912 en nombre de Woskow *et al.*, enseñó el uso de ferritas en la deshidrogenación oxidativa de compuestos orgánicos. Las ferritas se introducen en una zona de deshidrogenación que contiene el compuesto orgánico y un oxidante durante un período breve, a continuación en una zona de regeneración para la reoxidación y a continuación se alimenta de nuevo a la zona de deshidrogenación para otro ciclo.

30

35

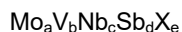
La Patente de EE. UU. N.º 4.450.313, concedida el 22 de mayo de 1984 a Eastman *et al.*, cedida a Phillips Petroleum Company, divulga un catalizador de la composición $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$, que se caracteriza por una baja conversión del etano que no supera el 10%, a pesar de una selectividad bastante alta por el etileno (92 %), utilizando un proceso donde la temperatura es igual o superior a 650 °C.

40

La preparación de un catalizador soportado útil para la deshidrogenación oxidativa a baja temperatura de etano a etileno se divulga en la Patente de EE. UU. N.º 4.596.787, concedida el 24 de junio de 1986 a Manyik *et al.*, cedida a Union Carbide Corporation. Un catalizador soportado para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno en fase gaseosa a baja temperatura se prepara (a) preparando una solución precursora que tiene partes solubles e insolubles de compuestos metálicos, (b) separando la parte soluble, (c) impregnando un soporte de catalizador con la parte soluble y (d) activando el soporte impregnado para obtener el catalizador. El catalizador calcinado tiene la composición

45

50



en donde X no es nada o Li, Sc, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Ta, Cr, Fe, Co, Ni, Ce, La, Zn, Cd, Hg, Al, Tl, Pb, As, Bi, Te, U, Mn y/o W; a es 0,5-0,9; b es 0,1-0,4; c es 0,001-0,2; d es 0,001-0,1; y e es 0,001-0,1 cuando X es un elemento.

55

Otros ejemplos de deshidrogenación oxidativa de etano a etileno a baja temperatura utilizando un catalizador de óxido calcinado que contiene molibdeno, vanadio, niobio y antimonio se describen en las Patentes de EE. UU. números 4.524.236 A, concedida el 18 de junio de 1985 y 4.250.346 A, concedida el 10 de febrero de 1981, ambas cedidas a Union Carbide Corporation. El catalizador se prepara a partir de una solución de compuestos solubles y/o complejos de cada uno de los metales. El catalizador seco se calcina calentando a 220 °C a 550 °C en aire u oxígeno. Las soluciones del precursor de catalizador pueden estar soportadas sobre un óxido inorgánico (por ejemplo, sílice, óxido de aluminio, carburo de silicio, zirconia, titania o mezclas de estos). La selectividad por el etileno puede ser superior al 65 % para un 50 % de conversión de etano.

60

65

Las Patentes de EE. UU. números 4.524.236 concedidas el 18 de junio de 1985 a McCain y cedida a Union Carbide Corporation y 4.899.003, concedida el 6 de febrero de 1990 a Manyik *et al.* y cedida a Union Carbide Chemicals y

Plastics Company Inc. divulgan catalizadores de óxidos metálicos mixtos de V-Mo-Nb-Sb. Entre 375 °C y 400 °C, la conversión del etano alcanzó un 70 % con la selectividad cerca del 71 al 73 %. Sin embargo, este resultado de conversión de etano solo se logró a velocidades espaciales por hora del gas muy bajas (es decir, 720 h⁻¹).

- 5 Las Patentes de EE. UU. números 6.624.116, concedida el 23 de septiembre de 2003 a Bharadwaj, *et al.* y 6.566.573 concedida el 20 de mayo de 2003 a Bharadwaj, *et al.*, ambas cedidas a Dow Global Technologies Inc., divulgan sistemas monolíticos de Pt-Sn-Sb-Cu-Ag que han sido probados en un régimen autotérmico a T > 750 °C donde la mezcla de gas inicial contiene hidrógeno (H₂: O₂ = 2:1, velocidad espacial por hora del gas (GHSV) de 180 000 h⁻¹). La composición catalizadora es diferente de la de la presente invención y la presente invención no
10 contempla el uso de hidrógeno molecular en la alimentación.

- La Patente de EE. UU. N.º 6.521.808 concedida el 18 de febrero de 2003 a Ozkan *et al.*, cedida a la Ohio State University enseña catalizadores soportados por sol gel para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. El catalizador parece ser un sistema metálico mixto, tal como, Ni-Co-Mo, V-Nb-Mo posiblemente dopado con pequeñas
15 cantidades de Li, Na, K, Rb, y Cs sobre un soporte mixto de óxido de sílice/óxido de titanio. El catalizador no proporciona el oxígeno para la deshidrogenación oxidativa, si no que, el oxígeno gaseoso está incluido en la alimentación. La patente no enseña la integración de la separación de oxígeno del aire usando subproductos de la reacción de DHO catalizada por el catalizador reivindicado.

- 20 La Patente de EE. UU. N.º 6.891.075 concedida el 10 de mayo de 2005 a Liu, cedida a Symyx Technologies, Inc. enseña un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de una parafina (alcano) tal como etano. La materia prima gaseosa comprende al menos el alcano y oxígeno, pero puede incluir también diluyentes (tales como, argón, nitrógeno, etc.) u otros componentes (tales como, agua o dióxido de carbono). El catalizador de deshidrogenación comprende al menos aproximadamente un 2 % en peso de NiO y una amplia gama de elementos diferentes,
25 preferentemente, Nb, Ta y Co. Las reivindicaciones requerían una selectividad por el etileno de al menos el 70 %, con conversiones superiores al 10 %.

- La Patente de EE. UU. N.º 7.319.179 concedida el 15 de enero de 2008 a López-Nieto *et al.* cedida al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Universidad Politécnica de Valencia divulga catalizadores de óxido de Mo-V-Te-Nb-O que proporcionan una conversión de etano del 50-70 % y una selectividad por el etileno de hasta el
30 95 % (con una conversión del 38 %) a 360 a 400 °C. Los catalizadores tienen la fórmula empírica MoTe_nViNb_jA_kO_x, donde A es un quinto elemento de modificación. El catalizador es un óxido mixto calcinado (al menos de Mo, Te, V y Nb), opcionalmente con soporte de: (i) sílice, alúmina y/o titanio, preferentemente sílice del 20 al 70 % del catalizador con soporte total o (ii) carburo de silicio. El catalizador con soporte se prepara mediante métodos de precipitación
35 convencionales a partir de soluciones, secando el precipitado y a continuación calcinándolo.

También existe una técnica anterior considerable dirigida al propio proceso de deshidrogenación oxidativa, incluidas las configuraciones e implementaciones del reactor para una mayor seguridad.

- 40 La Patente de EE. UU. N.º 3.904.703 concedida el 9 de septiembre de 1975 a Lo *et al.*, cedida a El Paso Products Company enseña un reactor oxidativo dividido en zonas o capas en el que después de una zona para la deshidrogenación oxidativa existe una "zona de oxidación" para oxidar el hidrógeno a agua. Tras la zona de oxidación existe un lecho de adsorción para eliminar el agua de los reactantes antes de que entren en una zona de deshidrogenación posterior. Esto es para reducir el impacto del agua sobre los catalizadores de deshidrogenación
45 corriente abajo.

- La Patente EP 0 261 264 B1, inventores Manyik, *et al.*, cedida a Union Carbide Corporation, otorgada el 21 de agosto de 1991, divulga el uso de múltiples reactores en serie, estando cada reactor seguido de una etapa de enfriamiento y la adición de oxígeno suplementario antes de cada reactor subsiguiente. El efecto del enfriamiento
50 entre etapas y la adición de oxígeno suplementario antes de cada reactor, excepto el reactor final, es reducir el contenido total de agua y ácido acético antes de cada etapa.

- La Patente de EE. UU. N.º 5.202.517 concedida el 13 de abril de 1993 a Minet *et al.*, cedida a Medalert Incorporated, enseña un tubo cerámico para usar en la deshidrogenación convencional de etano a etileno. El "tubo" es una membrana cerámica en el cual el etano fluye por el interior del tubo y el hidrógeno se difunde al exterior del tubo para mejorar la cinética de la reacción. La cerámica reactiva tiene 5 micrómetros de espesor sobre un soporte con un espesor de 1,5 a 2 mm.

- La Solicitud publicada N.º 20110245571 en nombre de NOVA Chemicals (International) S.A. enseña la deshidrogenación oxidativa de etano en un lecho fluidizado en contacto con un lecho de óxidos regenerativos para proporcionar oxígeno al reactor. En este proceso, el oxígeno libre no se mezcla directamente con la materia prima, lo que reduce la probabilidad de descomposición.

- Una solicitud de patente canadiense presentada en nombre de NOVA Chemicals titulada "Mezclador de gas de oxígeno/hidrocarburo intrínsecamente seguro", inventor Simanzhenkov *et al.*, El documento CA 2935564 A1, divulga el uso de un mezclador inundado, en el que se mezclan gases que contienen hidrocarburos y oxígeno sin temor a
65

que se produzca una ignición explosiva. Este beneficio es directamente aplicable a la DHO ya que brinda una opción para mejorar la seguridad del proceso. Los gases, en una proporción que cae fuera de la envolvente de inflamabilidad, se pueden mezclar antes de introducirlos en un reactor de DHO. Esta patente no enseña la incorporación de la separación de oxígeno en el proceso de DHO.

5 Ninguna de las técnicas anteriores enseña o sugiere un complejo químico en el que los subproductos del proceso de DHO se utilicen para impulsar un proceso de separación de oxígeno, dando como resultado una fuente de oxígeno relativamente pura que puede reciclarse para contribuir a la reacción de DHO.

10 La Patente de EE. UU. N.º 6 149 714 A describe un proceso de combustión u oxidación parcial para usar un oxidante con una baja concentración de nitrógeno. Se introduce un gas que contiene oxígeno en un módulo de transporte de iones que incluye una membrana de transporte de iones que tiene un lado de retención con una primera presión y un lado de permeado con una segunda presión para separar una corriente de gas de oxígeno purificado en el lado de permeado y, en consecuencia, agotando el oxígeno en el lado de retención para producir la corriente de gas sin oxígeno. Una corriente de gas de purga que contiene una baja concentración de nitrógeno pasa al lado de permeado para formar una corriente de oxidante que contiene menos del 40 % de oxígeno. La corriente de oxidante y un carburante se introducen a continuación en una cámara de combustión o reacción para producir calor y productos de combustión u oxidación parcial.

20 Para que la DHO se convierta en una opción comercial convencional, el beneficio económico debe superar el riesgo asociado a la fuga térmica de la reacción. La mayoría de las patentes de la técnica anterior están dirigidas a mejorar la seguridad y la eficiencia de la reacción mediante el desarrollo de mejores catalizadores y sistemas para reducir el riesgo. La presente invención busca mejorar aún más la eficiencia económica mediante la reducción de la cantidad de oxígeno costoso requerido durante las operaciones en estado estacionario. Además, el uso de subproductos de DHO para impulsar la separación de oxígeno limita la cantidad de dióxido de carbono que se liberaría a la atmósfera.

Sumario de la invención

30 La presente invención busca proporcionar un complejo de reacción de deshidrogenación oxidativa con integración de separación de oxígeno que sea económicamente factible y susceptible de producción comercial a gran escala de olefinas a partir de alcanos inferiores.

La presente invención proporciona un complejo químico como se define en la reivindicación 1.

35 En una realización de la invención, el complejo químico además comprende un mezclador de gas inundado para premezclar el oxígeno y el alcano inferior antes de la introducción en el reactor de deshidrogenación oxidativa.

40 En una realización de la invención, el complejo químico además comprende un intercambiador de calor inmediatamente corriente abajo de cada al menos un reactor de DHO y corriente arriba de dicha torre de enfriamiento rápido.

En una realización de la invención, el complejo químico además comprende una torre de lavado cáustico inmediatamente corriente abajo de dicho lavado de aminas.

45 En una realización, el reactor de deshidrogenación oxidativa utiliza un catalizador seleccionado del grupo que consiste en:

i) catalizadores de la fórmula:



en donde a, b, c, d, e y f son las cantidades atómicas relativas de los elementos Mo, V, Te, Nb, Pd y O, respectivamente; y en donde a = 1, b = de 0,01 a 1,0, c = de 0,01 a 1,0, d = de 0,01 a 1,0, $0,00 \leq e \leq 0,10$ y f depende del estado de oxidación de los otros elementos, es decir, f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

55 ii) catalizadores de la fórmula:



60 en donde: g es un número de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,3 a 0,9, lo más preferentemente de 0,5 a 0,85, lo más preferentemente de 0,6 a 0,8; h es un número de 0,04 a 0,9; i es un número de 0 a 0,5; j es un número de 0 a 0,5; f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; A se selecciona del grupo que consiste en Ti, Ta, V, Nb, Hf, W, Y, Zn, Zr, Si y Al o mezclas de los mismos; B se selecciona del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sb, Sn, Bi, Pb, Tl, In, Te, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Cd, Os, Ir, Au, Hg, y mezclas de los mismos; D se selecciona del grupo que consiste en Ca, K, Mg, Li, Na, Sr, Ba, Cs y Rb y mezclas de los mismos; y O es oxígeno;

iii) catalizadores de la fórmula:



5 en donde: E se selecciona del grupo que consiste en Ba, Ca, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, Te, V, W y mezclas de los mismos; G se selecciona del grupo que consiste en Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, V, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, U, y mezclas de los mismos; a = 1; k es de 0 a 2; l = 0 a 2, con la condición de que el valor total de l para Co, Ni, Fe y mezclas de los mismos sea menos de 0,5; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

iv) catalizadores de la fórmula

10



15 en donde: Me es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; m es de 0,1 a 3; n es de 0,5 a 1,5; o es de 0,001 a 3; p es de 0,001 a 5; q es de 0 a 2; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; y

v) catalizadores de la fórmula



20 en donde: X es al menos uno de Nb y Ta; Y es al menos uno de Sb y Ni; Z es al menos uno de Te, Ga, Pd, W, Bi y Al; M es al menos uno de Fe, Co, Cu, Cr, Ti, Ce, Zr, Mn, Pb, Mg, Sn, Pt, Si, La, K, Ag e In; a = 1,0 (normalizado); r = 0,05 a 1,0; s = 0,001 a 1,0; t = 0,001 a 1,0; u = 0,001 a 0,5; y v = 0,001 a 0,3; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador.

25 En una realización de la invención, el catalizador de DHO está soportado.

En una realización de la invención, el reactor de DHO comprende un reactor de lecho fijo.

En una realización de la invención, el reactor de DHO comprende un reactor de lecho fluidizado.

30

En una realización de la invención, el reactor de DHO comprende una cubierta exterior y uno o más tubos cerámicos internos que definen un paso de flujo separado para el etano que desciende por el interior de dichos tubos y un paso anular entre la cubierta exterior del reactor y los tubos cerámicos que definen un camino de flujo para un gas que contiene oxígeno.

35

En una realización de la invención, los tubos cerámicos además comprenden una malla de acero interna y una malla de acero externa.

40

En una realización de la invención, la fracción de hidrocarburos C2/C2+ que sale de la torre de destilación se dirige a un separador.

En una realización de la invención, la torre de destilación es capaz de separar la fracción de hidrocarburos C2/C2+ en alcano inferior y su alqueno correspondiente, donde el alqueno correspondiente puede retirarse de la torre de destilación a través de una salida lateral y el alcano inferior puede retirarse a través de una salida inferior y se dirige de nuevo al reactor de DHO.

45

En una realización de la invención, el módulo de separación de oxígeno es tubular y la membrana de transporte de oxígeno comprende un tubo interior que está dentro de una cubierta exterior en la que un lado de retención comprende el espacio anular entre el tubo interior y la cubierta exterior y un lado de permeado es el espacio dentro del tubo interior.

50

En una realización de la invención, el complejo químico además comprende una línea de mejora de carburante corriente arriba del módulo de separación de oxígeno para la adición de materia prima combustible suplementaria a la corriente superior que alimenta el módulo de separación de oxígeno.

55

En una realización de la invención, el módulo de separación de oxígeno además comprende medios para calentar dicho módulo de separación de oxígeno a una temperatura no inferior a 850 °C.

60

En una realización de la invención, el complejo químico además comprende medios para calentar la corriente superior antes de entrar en el módulo de separación de oxígeno.

En una realización de la invención, el reactor de DHO comprende más de un reactor de DHO, conteniendo cada uno el mismo o diferente catalizador de DHO, conectados en serie en donde la corriente de producto de cada reactor, excepto el último reactor de DHO, se alimenta a un reactor DHO corriente abajo.

65

La presente invención también proporciona un proceso para la DHO, tal como se define en la reivindicación 12,

usando el complejo químico descrito anteriormente.

En una realización de la invención, se proporciona un proceso para la deshidrogenación oxidativa de un alcano inferior en un alqueno correspondiente usando el complejo químico descrito anteriormente, comprendiendo el proceso:

i) poner en contacto, en uno o más reactores de deshidrogenación oxidativa y opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, un gas que contiene oxígeno y un gas que contiene un alcano inferior con un catalizador de deshidrogenación oxidativa para producir una corriente de producto que comprende un alcano inferior sin reaccionar y su alqueno correspondiente, diluyente inerte, oxígeno sin reaccionar y posiblemente (opcionalmente) uno o más de:

- a. óxidos de carbono, incluyendo dióxido de carbono y monóxido de carbono;
- b. compuestos oxigenados, incluyendo pero sin limitación ácido acético y ácido maleico; y
- c. agua;

ii) hacer pasar la corriente de producto de i) a través de una torre de enfriamiento rápido para eliminar compuestos oxigenados y agua de dicha corriente de producto;

iii) hacer pasar la corriente de producto de ii) a través de un lavado de aminas para eliminar el dióxido de carbono de dicha corriente de producto;

iv) pasar la corriente de producto de iii) a través de un secador para eliminar el agua residual;

v) hacer pasar la corriente de producto de iv) a través de una torre de destilación para separar una corriente superior que comprende hidrocarburos C1 y diluyente inerte de hidrocarburos C2/C2+;

vi) hacer pasar la corriente superior de v) y opcionalmente un carburante combustible a uno o ambos lados de retención y el lado de permeado de un módulo de separación de oxígeno; y

vii) introducir aire en dicho lado de retención dando como resultado la combustión de los hidrocarburos C1 combustibles y/o dicho carburante combustible lo que genera calor para elevar la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno hasta al menos 850 °C permitiendo que el oxígeno sin reaccionar de dicho aire atraviese dicha membrana de transporte de oxígeno hacia el lado de permeado produciendo gas enriquecido con oxígeno en el lado de permeado y dejar aire empobrecido en oxígeno en el lado de retención;

viii) expulsar dicho aire empobrecido en oxígeno y productos de combustión a través del sistema de extracción de dicho módulo de separación de oxígeno; y

ix) eliminar el gas enriquecido con oxígeno y los productos de combustión a través de dicha salida de dicho módulo de separación de oxígeno; y

x) dirigir dicho gas enriquecido con oxígeno de vuelta a i) como o parte del gas que contiene oxígeno introducido en uno o más reactores de DHO;

En una realización de la invención, el proceso además comprende que el gas enriquecido con oxígeno que sale del módulo de separación de oxígeno comprenda al menos un 50 % de oxígeno.

En una realización de la invención, el proceso además comprende que el gas enriquecido con oxígeno que sale del módulo de separación de oxígeno comprenda menos de 5 % de diluyente inerte.

En otra realización de la invención, el proceso además comprende pasar la corriente de producto desde i) a través de un intercambiador de calor antes de pasar a través de la torre de enfriamiento rápido en ii).

En otra realización de la invención, el proceso además comprende pasar la corriente de producto de iii) a través de un lavado cáustico antes de pasar por el secador en iv).

En otra realización de la invención, el proceso además comprende agregar un compuesto de pH bajo a la torre de enfriamiento rápido durante la eliminación de agua y compuestos oxigenados de la corriente de producto de i).

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 - Esquema del complejo químico de la presente invención.

Figura 2 - Esquema del complejo químico de la presente invención, mostrando una disposición alternativa con presencia de un mezclador de gases.

Figura 3A - Esquema de la realización del módulo de separación de oxígeno donde la línea que contiene hidrocarburos C1 se dirige al lado de permeado.

Figura 3B - Sección transversal del módulo de separación de oxígeno a través de la línea de puntos presente en las Figuras 3A, C y D.

Figura 3C - Esquema de realización del módulo de separación de oxígeno donde la línea que contiene hidrocarburos C1 se dirige al lado de retención.

Figura 3D: Esquema de realización del módulo de separación de oxígeno donde la línea que contiene hidrocarburos C1 se puede dirigir a uno o ambos lados de permeado y de retención.

Descripción de realizaciones

La presente invención se refiere a la deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos inferiores en los alquenos correspondientes. En un aspecto de la invención hay un complejo químico útil para la DHO y en otro aspecto se describe un proceso para la DHO que se puede realizar en el complejo químico descrito en el primer aspecto. Se pretende que los alcanos inferiores incluyan hidrocarburos saturados con de 2 a 6 carbonos, y el alqueno correspondiente incluye hidrocarburos con el mismo número de carbonos, pero con un único enlace doble carbono-carbono. Para el etano, el etileno es su alqueno correspondiente.

En la siguiente descripción de la presente invención, en referencia a las figuras, debe observarse que las partes similares se designan con números de referencia similares.

El complejo químico de la presente invención, mostrado en una realización esquemáticamente en la Figura 1, comprende, en disposición cooperativa, un reactor de DHO **1**, una torre de enfriamiento rápido **2**, una torre de lavado de aminas **3**, un secador **4**, una torre de destilación **5** y un módulo de separación de oxígeno **6**. El reactor de DHO **1** comprende un catalizador de DHO capaz de catalizar, en presencia de oxígeno que se puede introducir a través de una línea de oxígeno **7**, la deshidrogenación oxidativa del alcano inferior introducido a través de la línea de alcano **8**. La reacción de DHO también puede producirse en presencia de un diluyente inerte, tal como dióxido de carbono, nitrógeno o vapor, que se agrega para garantizar que la mezcla de oxígeno e hidrocarburo esté fuera de los límites de inflamabilidad. La determinación de si una mezcla está fuera de los límites de inflamabilidad, para la temperatura y presión prescritas, está dentro del conocimiento del trabajador calificado. Una reacción de DHO que ocurre dentro del reactor de DHO **1** también puede producir, dependiendo del catalizador y de las condiciones predominantes dentro del reactor de DHO **1**, otros varios productos que pueden incluir dióxido de carbono, monóxido de carbono, compuestos oxigenados y agua. Estos productos salen del reactor de DHO **1**, junto con el alcano sin reaccionar, el alqueno correspondiente, el oxígeno residual y el diluyente inerte, si se añade, a través de la línea de producto **9** del reactor de DHO.

La línea de producto **9** del reactor de DHO se dirige a la torre de enfriamiento rápido **2** que enfría los productos de la línea de producto **9** y facilita la eliminación de los compuestos oxigenados y agua a través de la salida inferior **10** de la torre de enfriamiento rápido. El alcano inferior no convertido, el alqueno correspondiente, el oxígeno sin reaccionar, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el diluyente inerte añadidos a la torre de enfriamiento rápido **2** salen a través de una línea superior **11** de la torre de enfriamiento rápido y se dirigen a la torre de lavado de aminas **3**. El dióxido de carbono presente en la línea superior **11** de la torre de enfriamiento rápido se aísla por medio de la torre de lavado de aminas **3** y captura mediante la salida inferior de dióxido de carbono **12** y se puede vender, o, de manera alternativa, se puede reciclar de nuevo al reactor de DHO **1** como diluyente inerte (no mostrado). Los productos introducidos en la torre de lavado de aminas **3** a través de la línea superior **11** de la torre de enfriamiento rápido, que no son dióxido de carbono, salen de la torre de lavado de aminas **3** a través de la línea superior **13** de la torre de lavado de aminas y pasan a través de un secador **4** antes de dirigirse a la torre de destilación **5**, donde los hidrocarburos C₂/C₂+ se aíslan y se eliminan a través de la salida inferior **15** de hidrocarburos C₂/C₂+. El resto comprende principalmente hidrocarburos C₁, incluyendo el diluyente inerte restante y el monóxido de carbono, que sale de la torre de destilación **5** a través de la corriente superior **16** y se dirige al módulo de separación de oxígeno **6**.

El módulo de separación de oxígeno **6** comprende un recipiente sellado que tiene un lado de retención **17** y un lado de permeado **18**, separados por la membrana de transporte de oxígeno **19**. La corriente superior **16** se dirige o bien al lado de retención **17** o al lado de permeado **18**. De forma opcional, se puede incluir un medio de control del flujo **26** (Figura 3D) que permite el flujo hacia ambos lados a niveles variables. En ese caso, un operador puede elegir qué parte del flujo procedente de la corriente superior **16** entra en el lado de retención **17** y qué parte entra en el lado de permeado **18**. Dependiendo de las condiciones, un operador puede cambiar entre los dos lados, permitir que entren cantidades equivalentes a cada lado o desviar la cantidad dirigida a uno de los dos lados. El módulo de separación de oxígeno **6** también comprende una entrada de aire **20** para la introducción de aire atmosférico, u otro gas que contenga oxígeno, en el lado de retención **17**. La combustión de productos introducidos en el lado de retención **17**, debido a la introducción de oxígeno, puede contribuir a elevar la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno **19** hasta al menos 850 °C de modo que el oxígeno pueda pasar del lado de retención **17** hasta el lado de permeado **18**. Los componentes del aire atmosférico u otro gas que contenga oxígeno, que no sea oxígeno, no pueden pasar desde el lado de retención **17** al lado de permeado **18** y solo pueden salir del módulo de separación de oxígeno **6** a través del sistema de extracción **21**.

Como resultado del paso de oxígeno del lado de retención **17** al lado de permeado **18**, hay separación de oxígeno del aire atmosférico, u otro gas que contiene oxígeno, introducido en el lado de retención **17**. El resultado es la producción de gas enriquecido con oxígeno en el lado de permeado **18**, el cual a continuación se dirige a través de la línea inferior enriquecida con oxígeno **22** al reactor de DHO **1**, ya sea directamente o en combinación con la línea de oxígeno **7** (como se muestra en la Figura 1). Cuando la corriente superior **16** se dirige hacia el lado de retención **17** el grado de pureza del oxígeno en la línea inferior enriquecida con oxígeno **22** puede aproximarse al 99 %. En cambio, cuando la corriente superior **16** se dirige hacia el lado de permeado **18** el grado de pureza de oxígeno en la línea inferior enriquecida con oxígeno **22** es menor, con un límite superior que varía entre el 80 y el 90 % de oxígeno,

estando el resto en forma de dióxido de carbono, agua y diluyente inerte restante, todo lo cual no afecta a la reacción de DHO contemplada por la presente invención y puede acompañar al oxígeno enriquecido en el reactor de DHO **1**. El agua y el dióxido de carbono son finalmente eliminados por la torre de enfriamiento **2** y la torre de lavado de aminas **3**, respectivamente. De hecho, una de las ventajas de esta invención es que el dióxido de carbono se puede capturar para la venta en lugar de quemarlo donde contribuye a las emisiones de gases de efecto invernadero. De manera alternativa, cuando se usa dióxido de carbono como diluyente inerte, cualquier dióxido de carbono capturado en el lavado de aminas se puede reciclar nuevamente al reactor de DHO **1** para desempeñar su función como diluyente inerte.

La membrana de transporte de oxígeno **19** es dependiente de la temperatura, solo permite el transporte de oxígeno cuando la temperatura alcanza al menos 850 °C. En algunos casos, los componentes de la corriente superior **16** por sí mismos no son capaces, tras la combustión en presencia de oxígeno, de elevar la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno **19** hasta el nivel requerido. Por esta razón, el complejo químico de la presente invención también comprende una línea de mejora de carburante **23**, corriente arriba del módulo de separación de oxígeno **6**, donde se puede añadir carburante combustible, por ejemplo, metano, para complementar los productos combustibles de la corriente superior **16**.

Como se ha indicado anteriormente, un problema de la DHO es la mezcla de un hidrocarburo con oxígeno. En ciertas condiciones, la mezcla puede ser inestable y provocar un acontecimiento explosivo. La solicitud de patente canadiense presentada anteriormente titulada "Mezclador de gas de oxígeno/hidrocarburo intrínsecamente seguro", inventor Simanzhenkov, cedida a Nova Chemicals Corporation, proporciona un medio para mezclar un gas que contiene hidrocarburo con un gas que contiene oxígeno en un recipiente de mezcla inundado. Al mezclar de esta manera, las bolsas de composiciones inestables quedan rodeadas por un líquido no inflamable, de modo que incluso si ocurriera un acontecimiento de ignición, se extinguiría inmediatamente. Siempre que la adición de los gases a la reacción de DHO se controle de modo que las mezclas homogéneas queden fuera de la envolvente de inflamabilidad, para las condiciones prescritas con respecto a la temperatura y la presión, el resultado es una mezcla homogénea segura de hidrocarburo y oxígeno. La presente invención puede complementarse con un mezclador de gas inundado como se describe en la solicitud en trámite.

En una realización de la invención existe un mezclador de gas inundado **24** (Figura 2) corriente arriba del reactor de DHO **1**. En este caso, la línea de oxígeno **7** y la línea de alcano **8** se alimentan directamente en el mezclador de gas inundado **24**. Una mezcla homogénea que comprende hidrocarburo y oxígeno, y opcionalmente un diluyente inerte, se puede introducir en un reactor de DHO **1** desde el mezclador de gas inundado **24** a través de una línea mixta **25** (Figura 2). La línea inferior enriquecida con oxígeno **22** se puede alimentar directamente o en combinación con la línea de oxígeno **7** al mezclador de gas inundado **24**.

La temperatura del contenido dentro de la línea de producto **9** en un proceso de DHO típico puede alcanzar los 450 °C. Puede ser deseable bajar la temperatura de la corriente antes de introducirla en la torre de enfriamiento rápido **2**. En ese caso, la presente invención contempla el uso de un intercambiador de calor inmediatamente corriente abajo de cada reactor de DHO e inmediatamente corriente arriba de dicha torre de enfriamiento rápido **2**. El uso de intercambiadores de calor a temperaturas más bajas de esta manera es bien conocido en la técnica.

La presente invención también contempla el uso de diversas herramientas comúnmente utilizadas para reactores químicos, incluidos caudalímetros, compresores, válvulas y sensores para medir parámetros tales como la temperatura y la presión. Se espera que el experto en la materia incluya estos componentes según se considere necesario para el funcionamiento o para el cumplimiento de las obligaciones legales relacionadas con las normas de seguridad.

Reactor de DHO

La presente invención contempla el uso de cualquiera de los tipos de reactores conocidos aplicables para la DHO de hidrocarburos. Particularmente adecuados para su uso en la presente invención son los reactores de lecho fijo convencionales. En un reactor de lecho fijo típico, los reactantes se introducen en el reactor por un extremo, fluyen a través de un catalizador inmovilizado, se forman productos y salen por el otro extremo del reactor. El diseño de un reactor de lecho fijo adecuado para la presente invención puede seguir técnicas conocidas para reactores de este tipo. Un experto en la materia sabrá qué características se requieren en cuanto a forma y dimensiones, entradas de reactantes, salidas de productos, control de temperatura y presión, y medios para inmovilizar el catalizador.

En una realización de la invención, el reactor de DHO comprende un reactor de lecho fijo.

La presente invención también contempla el uso de un reactor de lecho fluidizado. Estos tipos de reactores también son bien conocidos. Normalmente, el catalizador está soportado por una estructura porosa, o placa distribuidora, ubicada cerca del extremo inferior del reactor y los reactantes fluyen a una velocidad suficiente para fluidizar el lecho (por ejemplo, el catalizador se eleva y comienza a girar de manera fluidizada). Los reactantes se convierten en productos al entrar en contacto con el catalizador fluidizado y posteriormente se eliminan del extremo superior del reactor. Las consideraciones de diseño incluyen la forma del reactor y la placa distribuidora, la entrada y la salida, y

el control de la temperatura y la presión, todo lo cual estaría bajo el conocimiento de la persona experta en la materia.

En otra realización de la invención, el reactor de DHO comprende un reactor de lecho fluidizado.

5 La presente invención también contempla múltiples reactores de DHO, ya sea en serie o en paralelo. También se contempla un reactor de tipo de lecho oscilante en una realización de la invención. En este caso, los lechos paralelos se exponen alternativamente a una alimentación de hidrocarburos que comprende principalmente hidrocarburos con oxígeno residual opcional, o una alimentación de oxígeno que no contiene hidrocarburos. La alimentación de oxígeno se dirige a un reactor para volver a oxidar un catalizador agotado mientras que, simultáneamente, la alimentación de hidrocarburos pasa a través del otro lecho que contiene el catalizador oxidado activo, que permite que se produzca la DHO. Una configuración de válvula permite equilibrar las alimentaciones de oxígeno e hidrocarburo entre los dos lechos para regenerar el catalizador oxidado en un lecho mientras se produce la DHO en el otro lecho. El uso de reactores múltiples, incluidos los reactores de DHO, en una disposición de tipo de lechos en paralelo, serie u oscilante es bien conocido en la técnica.

En otra realización de la invención, el reactor de DHO comprende múltiples entradas para la introducción de un gas que contiene oxígeno. En esta realización, la adición de oxígeno se distribuye por etapas en todo el reactor, lo que limita los aumentos de temperatura máxima nivelando la concentración de oxígeno a lo largo de la altura o la longitud del reactor.

La solicitud de patente de EE. UU. en trámite, número de solicitud 13/783.727, titulada "Complejo que comprende una unidad de deshidrogenación oxidativa", inventor Simanzhenkov, cedida a NOVA Chemicals Corporation describe un reactor de DHO donde los tubos cerámicos permeables se colocan dentro de la cubierta. En la descripción, la patente describe cómo fluye el etano a través del tubo, mientras que el oxígeno fluye entre los tubos y la cubierta exterior. El oxígeno puede pasar a través de la pared de cerámica que contiene el catalizador, lo que permite la conversión de etano en etileno en la interfaz entre la pared de cerámica y el interior del tubo. La cerámica es frágil por naturaleza y necesita ser reforzada o protegida. Esto puede lograrse mediante la incorporación de una malla de acero en las superficies interior y exterior de los tubos cerámicos. Este diseño proporciona la ventaja de que cuando una membrana cerámica pierde integridad, solo el exceso de oxígeno entra en ese tubo. Los detectores de oxígeno ubicados a la salida de cada tubo pueden detectar la presencia de exceso de oxígeno, lo que indica la pérdida de integridad. A continuación, el reactor se puede apagar de manera segura y el tubo dañado se puede ubicar y reparar. La presente invención contempla el uso de este diseño de reactor.

En una realización de la invención, el reactor de DHO comprende una cubierta exterior y uno o más tubos cerámicos internos que definen un paso de flujo separado para el etano que desciende por el interior de dichos tubos y un paso anular entre la cubierta exterior del reactor y los tubos cerámicos que definen un camino de flujo para un gas que contiene oxígeno.

En otra realización de la invención, los tubos cerámicos además comprenden una malla de acero interna y una malla de acero externa.

Catalizador de DHO

Existen numerosos catalizadores que se pueden usar según la presente invención. Los siguientes sistemas catalizadores se pueden utilizar individualmente o en combinación. Un experto habitual en la materia entenderá que dichas combinaciones se deben someter a ensayo a una escala de laboratorio para determinar si hay algún efecto antagonista cuando se utilizan combinaciones de catalizadores.

El catalizador de la deshidrogenación oxidativa de la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en:

i) catalizadores de la fórmula:



en donde a, b, c, d, e y f son las cantidades atómicas relativas de los elementos Mo, V, Te, Nb, Pd y O, respectivamente; y en donde a = 1, b = de 0,01 a 1,0, c = de 0,01 a 1,0, d = de 0,01 a 1,0, $0,00 \leq e \leq 0,10$ y f depende del estado de oxidación de los otros elementos, es decir, f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

ii) catalizadores de la fórmula:



en donde: g es un número de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,3 a 0,9, lo más preferentemente de 0,5 a 0,85, lo más preferentemente de 0,6 a 0,8; h es un número de 0,04 a 0,9; i es un número de 0 a 0,5; j es un número de 0

a 0,5; f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; A se selecciona del grupo que consiste en Ti, Ta, V, Nb, Hf, W, Y, Zn, Zr, Si y Al o mezclas de los mismos; B se selecciona del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sb, Sn, Bi, Pb, Tl, In, Te, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Cd, Os, Ir, Au, Hg, y mezclas de los mismos; D se selecciona del grupo que consiste en Ca, K, Mg, Li, Na, Sr, Ba, Cs y Rb y mezclas de los mismos; y O es oxígeno;

iii) catalizadores de la fórmula:



en donde E se selecciona del grupo que consiste en Ba, Ca, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, Te, V, W y mezclas de los mismos; G se selecciona del grupo que consiste en Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, V, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, U y mezclas de los mismos; a = 1; k es de 0 a 2; l es de 0 a 2, con la condición de que el valor total de l para Co, Ni, Fe y mezclas de los mismos sea menos de 0,5; f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

iv) catalizadores de la fórmula:



en donde: Me es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; m es de 0,1 a 3; n es de 0,5 a 1,5; o es de 0,001 a 3; p es de 0,001 a 5; q es de 0 a 2; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; y

v) catalizadores de la fórmula:



en donde: X es al menos uno de Nb y Ta; Y es al menos uno de Sb y Ni; Z es al menos uno de Te, Ga, Pd, W, Bi y Al; M es al menos uno de Fe, Co, Cu, Cr, Ti, Ce, Zr, Mn, Pb, Mg, Sn, Pt, Si, La, K, Ag e In; a = 1,0 (normalizado); r = 0,05 a 1,0; s = 0,001 a 1,0; t = 0,001 a 1,0; u = 0,001 a 0,5; y v = 0,001 a 0,3; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador.

Los catalizadores anteriores se pueden usar individualmente o en combinación. Un experto habitual en la materia sería consciente de realizar pruebas de rutina para determinar si existen interacciones antagónicas entre dos o más catalizadores que se están considerando.

Los métodos para preparar el catalizador son conocidos por los expertos en la materia.

La presente invención también contempla que el catalizador de DHO sea soportado. Hay varias formas en las que se puede soportar el catalizador de DHO, todas las cuales son bien conocidas en la técnica.

En una realización, el soporte puede tener una baja superficie específica, preferentemente, menos de 50 m²/g, más preferentemente, menos de 20 m²/g. El soporte puede prepararse mediante moldeado por compresión. A presiones más altas, los intersticios internos de la cerámica precursora colapsan por compresión. Dependiendo de la presión ejercida sobre el soporte precursor, el área superficial del soporte puede ser de aproximadamente 20 a 5 m²/g, preferentemente de 18 a 10 m²/g.

Existe una ventaja de seguridad en el uso de un soporte de superficie específica baja ya que hay menor probabilidad de que el espacio intersticial se llene con oxidante proporcionando una fuente de ignición.

El soporte de superficie específica baja podría tener cualquier forma convencional, tal como, esferas, anillos, silla de montar, etc. Estos tipos de soportes se usarían en reactores más convencionales, donde una corriente mixta o corriente secuencial de reactantes gaseosos pasa por encima del catalizador soportado y el etano se convierte en etileno. Hay varios otros enfoques en la técnica anterior donde, por ejemplo, un lecho mixto de catalizador soportado y un óxido de metal reversible pueden pasar juntos a través de una zona de reacción para liberar óxido a la reacción y luego regenerar el óxido. En algunas realizaciones, el óxido de metal reversible puede ponerse en contacto con una pantalla o membrana permeable que tiene el catalizador soportado en el otro lado junto con una corriente de etano para liberar oxígeno a la reacción.

En una realización alternativa descrita a continuación, el catalizador puede estar soportado sobre una superficie de una membrana permeable que define al menos parte del paso de flujo para un reactante y el otro reactante fluye sobre la superficie opuesta de la cerámica para permitir que el oxidante y el etano reaccionan sobre la superficie cerámica.

Es importante que el soporte esté seco antes del uso. En general, el soporte se puede calentar a una temperatura de al menos 200 °C hasta 24 horas, normalmente, a una temperatura de 500 °C a 800 °C durante aproximadamente de 2 a 20 horas, preferentemente de 4 a 10 horas. El soporte resultante estará exento de agua adsorbida y deberá tener un contenido en hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, preferentemente, de 0,5

a 3 mmol/g de soporte.

La cantidad de grupos hidroxilo en el sílice se puede determinar de acuerdo con el método divulgado en J. B. Peri y A. L. Hensley, Jr., en J. Phys. Chem., 72 (8), 2926, 1968.

5 El soporte seco se puede comprimir a continuación para obtener la forma deseada mediante moldeado por compresión. Dependiendo del tamaño de partícula del soporte, este se puede combinar con un aglutinante inerte para mantener la forma de la pieza comprimida.

10 El soporte del catalizador puede ser una cerámica o cerámica precursora formada a partir de óxidos, dióxidos, nitruros, carburos y fosfatos seleccionados entre el grupo que consiste en dióxido de silicio, dióxido de silicio fundido, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de torio, óxido de lantano, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de estaño, dióxido de cerio, óxido de zinc, óxido de boro, nitruro de boro, carburo de boro, fosfato de boro, fosfato de circonio, óxido de itrio, silicato de aluminio, nitruro de silicio, carburo de silicio, y mezclas de los mismos.

Los componentes preferidos para conformar membranas cerámicas incluyen óxidos de titanio, circonio, aluminio, magnesio, silicio, y mezclas de los mismos.

20 Normalmente, la carga de catalizador sobre el soporte proporciona del 0,1 al 20 % en peso, normalmente del 5 al 15 % en peso, preferentemente del 8 al 12 % en peso de dicho catalizador y del 99,9 al 80 % en peso, normalmente, del 85 al 95 % en peso, preferentemente, del 88 al 92 % en peso de dicho soporte.

25 El catalizador se puede añadir al soporte de varias formas. Por ejemplo, el catalizador podría depositarse a partir de una suspensión acuosa sobre una de las superficies del soporte de área superficial baja mediante impregnación, recubrimiento por lavado, aplicación con brocha o pulverización. El catalizador también podría coprecipitarse a partir de una suspensión con el precursor cerámico (por ejemplo, alúmina) para formar el catalizador soportado de área superficial baja.

30 El soporte y el catalizador se pueden combinar y a continuación triturar para producir un material de partículas finas que tiene un tamaño de partícula que varía de 1 a 100 micrómetros. El proceso de trituración puede ser cualquier proceso convencional, incluidos molinos de bolas y de perlas, rotatorios, agitados y vibratorios, molinos de barras o de tubos, molinos de martillos y discos de molienda. Un método preferido de trituración es un molino de bolas o de perlas.

35 El catalizador en partículas se puede usar en un reactor de DHO que puede comprender lechos simples o múltiples.

Eliminación de subproductos

40 La deshidrogenación oxidativa de alcanos produce inevitablemente no solo los alquenos correspondientes, sino también otros subproductos. Dependiendo de las condiciones, incluido el tipo de catalizador, los niveles de subproductos presentes corriente abajo pueden variar desde mínimos (menos del 2 %), hasta significativos (más del 2 %). Incluso a niveles mínimos, los subproductos son indeseables, ya que pueden interferir con las aplicaciones corriente abajo en las que se utiliza el alqueno producido. Para la DHO de alcanos inferiores, por ejemplo, etano, los subproductos más comunes incluyen óxidos de carbono, incluyendo monóxido de carbono y dióxido de carbono, compuestos oxigenados y agua.

50 Normalmente, la separación de compuestos oxigenados y agua de una corriente de producto de un reactor de DHO se logra utilizando una torre de enfriamiento rápido. Para la presente invención, los compuestos oxigenados se refieren a subproductos del proceso de deshidrogenación oxidativa que contienen carbono, hidrógeno, y oxígeno, e incluyen, pero sin limitación, ácido acético, ácido acrílico y ácido maleico. Mientras que el objetivo principal de una torre de enfriamiento rápido es el enfriamiento de una corriente de producto gaseoso, existe un beneficio secundario para los fines de la presente invención. El enfriamiento de la línea de productos gaseosos después de salir del reactor promueve la condensación de agua y compuestos oxigenados que a continuación pueden separarse de los componentes que permanecen en la fase gaseosa, concretamente el alcano inferior, su alqueno correspondiente y cualquier óxido de carbono. Algunas torres de enfriamiento rápido implican el rociado de agua u otro líquido en el que los compuestos oxigenados son solubles, desde la parte superior de la torre hacia la corriente de producto que entra desde la parte inferior de la torre. El contacto con el agua promueve el enfriamiento y, en última instancia, la condensación de los componentes más pesados programados para su eliminación.

60 Para la presente invención, una corriente de producto que contiene alcano no convertido, el alqueno correspondiente, oxígeno residual y subproductos se hace pasar a través de una torre de enfriamiento rápido para eliminar el agua y los compuestos oxigenados. El resto se pasa a la siguiente etapa de purificación. Las técnicas de esta naturaleza se han desarrollado a fondo y son comunes en la técnica anterior. El experto en la materia entenderá cómo integrar una torre de enfriamiento rápido al complejo químico de la presente invención.

65

La presente invención también contempla el uso de múltiples torres de enfriamiento rápido. Cuando se emplean múltiples reactores de DHO, se prefiere que cada reactor de DHO vaya seguido de una torre de enfriamiento rápido, especialmente en los casos en que los reactores están en serie. En esta configuración, los compuestos oxigenados y el agua se eliminan antes de que el resto, opcionalmente complementado con oxígeno adicional, pase al siguiente reactor de DHO de la serie. En una disposición paralela, las corrientes de producto de los reactores paralelos pueden combinarse antes de la introducción en una torre de enfriamiento rápido.

Otro método de separación común y bien conocido aplicable para su uso con la presente invención es el uso de alquilaminas, citadas en el presente documento como aminas, en un depurador para eliminar el dióxido de carbono de las composiciones gaseosas. El dióxido de carbono presente en un gas es absorbido por una solución acuosa de amina que a continuación puede separarse de los componentes gaseosos restantes. La amina es depurada del dióxido de carbono calentando por encima de 100 °C y se recicla para continuar el proceso, mientras que el agua del vapor del depurador se condensa, dejando dióxido de carbono relativamente puro. El dióxido de carbono, muy concentrado, puede capturarse y venderse o, como alternativa, puede reciclarse para que actúe como un diluyente inerte para los gases que contienen alcano inferior y oxígeno cuando se introducen en el reactor de DHO. Esta es una ventaja de la presente invención. El dióxido de carbono producido en el proceso puede capturarse en lugar de quemarse cuando contribuye a las emisiones de gases de efecto invernadero. Esto se vuelve más relevante con la adición del separador de oxígeno que también produce dióxido de carbono.

La depuración de aminas se ha usado, especialmente en la industria petroquímica, durante más de sesenta años. Existe una plétora de técnicas anteriores y conocimientos comunes disponibles para los expertos en la materia para el diseño y funcionamiento de un depurador de aminas (denominado torre de lavado de aminas) para su uso con la presente invención. La consideración del tipo de aminas utilizadas en el proceso requiere una atención especial. Las aminas utilizadas varían en su capacidad para eliminar el oxígeno y en su tendencia a promover la formación de productos de degradación. Por ejemplo, la monoetanolamina (MEA) se usa comúnmente y es capaz de eliminar un alto porcentaje de dióxido de carbono, incluso a concentraciones bajas, pero también puede reaccionar con el dióxido de carbono para formar productos de degradación. Esto da como resultado una menor captura de dióxido de carbono y una reducción de las aminas disponibles para los ciclos de absorción posteriores.

La corriente que sale de la torre de lavado de aminas comprende alcano inferior no convertido, el alqueno correspondiente y monóxido de carbono, y posiblemente metano como contaminante presente en la materia prima de hidrocarburo original. Un diluyente inerte que no sea dióxido de carbono, si se utiliza, también puede estar presente en la corriente que sale de la torre de lavado de aminas. La corriente que sale de la torre de lavado de aminas probablemente también contenga agua arrastrada desde la torre de lavado de aminas, que debe eliminarse a través de un secador antes de dirigir la corriente a una torre de destilación. Esto es esencial cuando se emplea la destilación criogénica, ya que cualquier agua presente en la corriente puede congelarse en la torre de destilación, causando problemas relacionados con el taponamiento y el ensuciamiento de la torre. La deshidratación de composiciones gaseosas utilizando un secador es bien conocida en la técnica. Los métodos incluyen, pero sin limitación, absorción utilizando un adsorbente tal como trietilenglicol (TEG), adsorción con al menos dos lechos de adsorción que contienen desecante sólido y condensación. La corriente de producto contendrá preferiblemente menos de 50 ppm de agua, más preferentemente menos de 25 ppm de agua y lo más preferentemente menos de 10 ppm de agua, antes de pasar a la siguiente etapa.

Después de eliminar el agua, la presente invención contempla la separación adicional de la corriente de producto en una corriente superior y una corriente de hidrocarburos C2/C2+ usando una torre de destilación. El vapor superior comprende principalmente hidrocarburos C1 (hidrocarburos con un solo carbono), que comprenden principalmente monóxido de carbono pero con la posibilidad de cantidades más pequeñas de metano y diluyente inerte si se usa. La corriente de hidrocarburos C2/C2+ comprendería el alcano inferior no convertido y su alqueno correspondiente, y cualquier hidrocarburo adicional (hidrocarburos que contienen 2 o más carbonos), que estaban presentes como impurezas en la materia prima de hidrocarburo original añadida al reactor de DHO. El uso de una torre de destilación para la separación de hidrocarburos C1 e hidrocarburos C2/C2+ es bien conocido en la técnica, y emplea calentamiento y enfriamiento de gases en presencia de bandejas que capturan especies condensadas. El espacio y el número de bandejas dictan el grado de separación.

Para la presente invención, la torre de destilación comprende una salida superior para eliminar la corriente superior y una salida inferior para eliminar el resto, incluidos los hidrocarburos C2/C2+ de mayor peso. La corriente superior se dirige hacia la siguiente etapa en el complejo químico de la presente invención, el módulo de separación de oxígeno. Los hidrocarburos C2/C2+ pueden dirigirse a continuación a un separador C2+ para separar el alcano inferior de su alqueno correspondiente. El alcano inferior puede alimentarse de nuevo al reactor de DHO, y el correspondiente alqueno, el producto diana, puede capturarse y emplearse para su uso en varias aplicaciones que dependen de la naturaleza del alqueno. Por ejemplo, si el producto deseado es etileno, entonces sería apropiado utilizarlo en la síntesis de polietileno.

Como se ha mencionado, el grado de separación posible dentro de una torre de destilación depende del número de bandejas dentro de la unidad. El método más frecuente implica la destilación criogénica, por lo que la naturaleza de las especies diana para la separación y sus volatilidades relativas desempeñan un papel. Por ejemplo, la volatilidad

relativa de etileno a etano es bastante pequeña. Como resultado, una torre diseñada para separar las dos especies tendría que ser alta e incluir una gran cantidad de bandejas. La diferencia en las volatilidades relativas entre los hidrocarburos C₂/C₂+ y los hidrocarburos C₁ es lo suficientemente significativa como para que sea suficiente una torre más pequeña con menos bandejas. Para la presente invención, un experto en la materia entendería por esta relación que una torre más pequeña sería suficiente para separar el monóxido de carbono y el metano (hidrocarburos C₁), del alcano inferior no convertido y su correspondiente alqueno. Sin embargo, si también se desea la separación del alcano inferior con el alqueno correspondiente, se necesitaría una torre mucho más grande. En ese caso, la torre incluiría otra salida, o lateral por donde se puede extraer el alqueno correspondiente de la torre de destilación. También se contempla la separación del alcano inferior y el alqueno correspondiente en una unidad separada, después de eliminar el alcano inferior y el alqueno correspondiente de la torre de destilación. Específicamente, puede usarse un divisor, que es bien conocido en la técnica. En una realización de la invención, la corriente de hidrocarburos C₂/C₂+ que sale de la torre de destilación se dirige a un separador.

En una realización de la invención, la torre de destilación comprende una salida para eliminar la corriente superior y una salida para eliminar la corriente de hidrocarburos C₂/C₂+. En otra realización de la invención, la torre de destilación comprende una salida lateral para eliminar alquenos.

Módulo de separación de oxígeno

El módulo de separación de oxígeno de la presente invención comprende un recipiente sellado con dos compartimentos, separados por una membrana de transporte de oxígeno dependiente de la temperatura. Los dos compartimentos son el lado de retención **17** y el lado de permeado **18**. Que la membrana dependa de la temperatura significa que, cuando esté a una temperatura crítica, la membrana permitirá selectivamente que el oxígeno pase de un lado al otro. El módulo de separación de oxígeno también comprende al menos dos entradas, una entrada de aire **20** para introducir aire atmosférico en el lado de retención **17** y la otra para introducir la corriente superior **16** o bien en el lado de retención **17** o en el lado de permeado **18**, o en ambos, en el lado de retención **17** y en el lado de permeado **18**. Por último, hay dos salidas del módulo de separación de oxígeno. Existe un sistema de extracción **21** para eliminar el aire empobrecido en oxígeno y los productos de combustión del lado de retención y una salida para eliminar el gas enriquecido con oxígeno y posiblemente los productos de combustión del lado de permeado hacia la línea inferior enriquecida con oxígeno **22**. El gas enriquecido con oxígeno, y posiblemente los productos de la combustión, pueden reciclarse como parte del gas que contiene oxígeno introducido en el reactor de DHO.

En una realización de la invención, el módulo de separación de oxígeno es un tubo, como se representa esquemáticamente en la Figura 3. La membrana de transporte de oxígeno **19** también es un tubo y se ajusta dentro de un tubo **27** más grande que forma la pared externa del módulo de separación de oxígeno **5**. El espacio anular entre el tubo **27** más grande y la membrana de transporte de oxígeno **19** corresponde al lado de retención, mientras que el espacio dentro de la membrana de transporte de oxígeno **19** corresponde al lado de permeado. El material adecuado para la construcción de la pared exterior incluye aquellos resistentes a temperaturas que exceden los 850 °C y se aproximan a los 1000 °C, cuya selección está dentro del conocimiento del trabajador experto.

La presente invención contempla la entrada de la corriente superior que entra en el módulo de transporte de oxígeno **6** o bien en el lado de permeado (Fig. 3A) o en el lado de retención (Fig. 3B). La presente invención también contempla el uso de una válvula para cambiar entre dirigir la corriente superior al lado de retención o al lado de permeado. Esto permitiría a un operador elegir hacia cuál de los lados, permeado o retención, se dirige la corriente superior.

Por último, la presente invención también contempla la introducción de la corriente superior tanto en el lado de retención como en el lado de permeado simultáneamente. Esto incluye la capacidad de alterar la cantidad relativa de corriente superior que entra en cada lado. Por ejemplo, un operador puede optar por permitir que el 80 % de la corriente superior entre en el lado de retención y solo el 20 % en el lado de permeado, o viceversa. Para que quede claro, la cantidad de la corriente superior que entra en cualquier lado, permeado o retención, puede variar de 0 a 100 %, siendo el total de la fracción de cada lado el 100 %. Las válvulas de precisión que pueden controlar el flujo enviado a cualquier lado son bien conocidas en la técnica e incluyen, sin limitación, válvulas de solenoide, válvulas de bola o una combinación de una válvula de aguja de contrapresión y una válvula de solenoide.

El componente de membrana de transporte de oxígeno del módulo de transporte de oxígeno permite selectivamente el paso de oxígeno cuando la membrana alcanza una temperatura crítica. Se conocen membranas de esta naturaleza. Específicamente, se contempla una membrana de conducción mixta iónica-electrónica (MIEC) para su uso con la presente invención. El movimiento de oxígeno a través de la membrana es impulsado por un gradiente de presión parcial de oxígeno, moviéndose desde el lado de alta presión parcial de oxígeno hasta el lado de baja presión parcial de oxígeno. Para hacer que el oxígeno se mueva hacia el lado de permeado, un operador experto comprendería que la presión parcial de oxígeno en el lado de retención necesitaría aumentarse hasta el punto en que se iguale o exceda la presión parcial de oxígeno en el lado de permeado. Por ejemplo, si el oxígeno en el lado de permeado está cerca del 100 % del volumen a una presión de 1 atm, entonces la presión en el lado de retención tendría que aumentarse al menos a 5 atm cuando se agregue aire atmosférico y contenga aproximadamente 21 % de oxígeno por volumen. De manera alternativa, la presión en el lado de permeado podría reducirse a niveles de

0,2 atm o inferiores utilizando un proceso impulsado por vacío.

En el diseño del módulo de separación de oxígeno también se contempla la capacidad de agregar un gas de barrido, tal como vapor o dióxido de carbono, al lado de permeado para diluir el oxígeno que cruza desde el lado de retención. El efecto del gas de barrido es la reducción de la presión parcial de oxígeno en el lado de permeado para impulsar la difusión de oxígeno desde el lado de retención. Un resultado de esta configuración es un porcentaje mucho más bajo de oxígeno dentro de la línea inferior enriquecida con oxígeno **22**, a medida que se diluye con el gas de barrido. Teóricamente, el porcentaje de oxígeno puede caer muy por debajo del 10 %. Sin embargo, si el agua es el gas de barrido, entonces se puede utilizar un intercambiador de calor corriente abajo del módulo de separación de oxígeno **6** para eliminar el agua después de la condensación, aumentando la cantidad relativa de oxígeno en la línea. Si se usa dióxido de carbono, un operador puede determinar la cantidad requerida para producir el nivel de oxígeno deseado en la línea inferior enriquecida con oxígeno **22**. Al alterar la cantidad de gas de barrido, un operador puede controlar cuánto oxígeno está presente en la línea cuando sale del módulo de separación de oxígeno. Un experto en la materia conocería esta relación y estaría familiarizado con el uso de un gas de barrido y con el uso de medios para controlar la presión en un recipiente sellado tal como el contemplado para el módulo de separación de oxígeno de la presente invención.

Es bien sabido que el flujo de oxígeno a través de la membrana depende del espesor de la membrana. Una membrana delgada permite que el oxígeno atraviese más rápido que a través de una membrana gruesa. Una membrana compuesta por una sola capa, o membrana de tipo monolítico, puede reducirse hasta espesores en el intervalo de 0,1 a 0,2 μm para permitir un mayor flujo de oxígeno. Sin embargo, estos espesores no son prácticos debido a la susceptibilidad a la inestabilidad mecánica. Si se va a utilizar una membrana monolítica, no se recomiendan espesores inferiores a 0,2 mm. Otras configuraciones de membrana conocidas incluyen membranas asimétricas en las que una capa conductora muy delgada está soportada a ambos lados por una estructura porosa. Esto permite que un usuario emplee membranas muy delgadas que permiten un mayor flujo de oxígeno sin sacrificar la estabilidad. No es esencial utilizar ninguna estructura de membrana en particular siempre que el flujo de oxígeno a través de la membrana sea suficiente. Para la presente invención, la membrana de transporte de oxígeno tiene un flujo de oxígeno dentro del intervalo de 300-1500 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$, más preferentemente de 500-1300 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$, y lo más preferentemente de 700-1000 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$.

Teóricamente, la membrana de transporte de oxígeno puede alcanzar los 850 °C debido a la naturaleza exotérmica de la combustión de los hidrocarburos C1 presentes en la corriente superior. Sin embargo, en los casos en que los hidrocarburos C1 como única fuente de materia prima para la combustión sean insuficientes para alcanzar la temperatura requerida, la presente invención contempla la adición de carburante combustible al módulo de separación de oxígeno o la inclusión de un medio independiente para calentar el módulo separador de oxígeno, incluida la membrana de transporte de oxígeno. Por ejemplo, una línea separada puede añadir un carburante combustible, por ejemplo, metano, ya sea a la corriente superior antes de entrar en el módulo de separación de oxígeno, o directamente al módulo de separación de oxígeno. Como alternativa, se puede emplear un intercambiador de calor u otros medios para calentar el módulo a la temperatura requerida. Se prefiere que cuando se use un intercambiador de calor u otro medio para calentar, el calor se distribuya uniformemente por todo el módulo. La presente invención también contempla calentar la corriente superior justo corriente arriba del módulo de separación de oxígeno.

Durante la puesta en marcha del complejo químico, la membrana de transporte de oxígeno puede no estar a la temperatura requerida. Como resultado, el oxígeno del aire inyectado no puede pasar al lado de permeado. En este caso, sería preferible dirigir la corriente superior únicamente hacia el lado de retención para que la combustión en ese lado pueda contribuir a aumentar la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno hasta el punto en que el oxígeno pueda cruzar. Cuando existe estado estacionario y la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno supera los 850 °C, la corriente superior puede dirigirse hacia cualquier lado porque el oxígeno puede pasar libremente y permitir la combustión de manera que el calor se genere continuamente. De manera alternativa, durante la puesta en marcha, se pueden usar otros medios, tales como un intercambiador de calor, para calentar la membrana.

Proceso de DHO

El uso del reactor de DHO como se describe en el complejo químico de la presente invención cae dentro del conocimiento de la persona experta en la materia. Para obtener mejores resultados, la deshidrogenación oxidativa de un alcano inferior puede llevarse a cabo a temperaturas de 300 °C a 550 °C, normalmente, de 300 °C a 500 °C, preferentemente, de 350 °C a 450 °C, a presiones de 0,5 a 100 psi (3,447 a 689,47 kPa), preferentemente, de 15 a 50 psi (103,4 a 344,73 kPa), y el tiempo de residencia del alcano inferior en el reactor es normalmente de 0,002 a 30 segundos, preferentemente, de 1 a 10 segundos.

El gas que contiene alcano inferior es idealmente de una pureza superior al 95 %, lo más preferentemente, 98 %. En una realización de la invención, el proceso incluye la adición de un etano que contiene una pureza de preferentemente, 95 %, lo más preferentemente, 98 %.

Preferentemente, el proceso tiene una selectividad para el alqueno correspondiente (etileno en el caso de la DHO de etano) superior al 95 %, preferentemente, superior al 98 %. La velocidad espacial por hora del gas (GHSV) será de 500 a 30000 h⁻¹, preferentemente superior a 1000 h⁻¹. El rendimiento espacio-tiempo del alqueno correspondiente (productividad) en g/hora por kg del catalizador no debe ser inferior a 900, preferentemente, superior a 1500, lo más preferentemente, superior a 3000, lo más deseable, superior a 3500 a 350 a 400 °C. Debe señalarse que la productividad del catalizador aumentará con el ascenso de la temperatura hasta que la selectividad se vea comprometida.

Cuando el alcano inferior es etano, la especificidad de conversión a etileno no debe ser inferior al 80 %, preferentemente, superior al 90 %, lo más preferentemente, 95 % o superior.

La seguridad del proceso es una preocupación primordial. Por esa razón, las mezclas de un alcano inferior con oxígeno deben comprender proporciones que queden fuera de la envolvente de inflamabilidad. La presente invención contempla que una proporción entre alcano y oxígeno puede caer fuera de la envolvente superior de inflamabilidad. En este caso, el porcentaje de oxígeno en la mezcla no es superior al 30 %, preferentemente no superior al 25 %, lo más preferentemente no superior al 20 %.

Con porcentajes de oxígeno más altos, es primordial elegir porcentajes de alcanos que mantengan la mezcla fuera de la envolvente de inflamabilidad. Si bien un experto en la materia podría determinar un nivel apropiado, se recomienda que el porcentaje de alcano no supere el 40 %. En los casos en los que la mezcla de gases antes de la DHO comprenda un 20 % de oxígeno y un 40 % de alcano, el resto debe compensarse con un diluyente inerte, tal como nitrógeno, dióxido de carbono o vapor. El diluyente inerte debe existir en estado gaseoso en las condiciones dentro del reactor y no debe aumentar la inflamabilidad del hidrocarburo agregado al reactor, características que un trabajador experto conocería al decidir qué diluyente inerte emplear. Se puede añadir diluyente inerte al gas que contiene alcano inferior o al gas que contiene oxígeno antes de entrar en el reactor de DHO o se puede añadir directamente al reactor de DHO.

Si bien la presente invención contempla el uso de proporciones entre alcano inferior y oxígeno que no son iguales ni se aproximan a 1:1, es preferible que la adición de cada uno sea cercana a 1:1. La razón de esto es que el objetivo es una conversión del 100 %, con un mínimo de alcano y oxígeno sin reaccionar que salen del reactor de DHO. Cuando los componentes se añaden en una proporción desequilibrada, la presencia de oxígeno o alcano sin reaccionar en la corriente del producto es inevitable. En una realización de la invención, la corriente de producto que sale del reactor de DHO contiene menos del 5 % de alcano inferior sin reaccionar, preferentemente menos del 2,5 %, lo más preferentemente menos del 1 %. En otra realización de la invención, la corriente de producto que sale del reactor de DHO contiene menos del 2 % de oxígeno, preferentemente menos del 1,5 % de oxígeno, lo más preferentemente menos del 1 % de oxígeno.

La proporción entre oxígeno y alcano inferior añadido al reactor de DHO también puede afectar a la composición y la contribución de los subproductos a la corriente de producto que sale del reactor de DHO. El exceso de oxígeno puede oxidar el alqueno correspondiente a un ácido carboxílico. Por ejemplo, el etileno producido en el reactor de DHO puede oxidarse más a ácido acético. Dependiendo del producto deseado, esto puede ser deseable. Un operador experto sabría cómo cambiar la proporción de gases añadidos, en combinación con la selección del catalizador de DHO, altera los productos presentes en la corriente que sale del reactor de DHO.

La eliminación de subproductos tales como compuestos oxigenados, por ejemplo, ácido acético, es una rutina para los operadores expertos en este tipo de procesos. La torre de enfriamiento rápido, que se usa principalmente para reducir la temperatura de la corriente del producto, se puede usar para aislar compuestos oxigenados y agua producidos en el reactor de DHO. El enfriamiento de la corriente de producto da como resultado la condensación de compuestos oxigenados a una temperatura mucho más alta que el punto de rocío del alcano, los correspondientes gases alquenos. Al aprovechar esta diferencia, los operadores pueden capturar los productos condensados y permitir que los restos gaseosos pasen a la siguiente etapa en la separación de subproductos de la corriente de productos. Los compuestos oxigenados capturados pueden usarse en otros procesos corriente abajo bien conocidos. Por ejemplo, en la DHO de etano a etileno, el etileno se puede oxidar más a ácido acético, que se puede hacer reaccionar con etileno para producir acetato de vinilo u otros compuestos oxigenados.

La presente invención también contempla la adición de compuestos de pH bajo a la torre de enfriamiento rápido que tiene el efecto de mejorar la eliminación de compuestos oxigenados. En ausencia de la adición de compuestos de pH bajo, es posible que no todos los compuestos oxigenados sufran condensación dentro de la torre de enfriamiento rápido. En este caso, cualquier compuesto oxigenado residual gaseoso puede pasar a la siguiente etapa. La adición de un compuesto de pH bajo, tal como bicarbonato sódico, puede promover la conversión de compuestos oxigenados en compuestos con un punto de rocío más alto, aumentando la probabilidad de condensación.

La eliminación de dióxido de carbono de la corriente de producto, en combinación con el módulo de separación de oxígeno, es una de las ventajas de la presente invención. El dióxido de carbono producido en el módulo de separación de oxígeno, debido a la combustión en el lado de permeado de la membrana de transporte de oxígeno, puede capturarse, en lugar de liberarse a la atmósfera. El gas enriquecido con oxígeno y los productos de

combustión asociados que se reciclan vuelven a entrar en el complejo químico para que cualquier dióxido de carbono presente pueda aislarse en el lavado de aminas. Además, la presente invención también contempla reciclar el dióxido de carbono aislado por el lavado de aminas de vuelta al reactor de DHO donde puede usarse como diluyente inerte.

5 Si bien la DHO no produce cantidades significativas de dióxido de carbono, sí produce monóxido de carbono, que normalmente se quemaría en la atmósfera cuando en el sitio de fabricación no es factible la posibilidad de convertir el monóxido de carbono en productos químicos de valor añadido. La presente invención permite la combustión del monóxido de carbono en un sistema que captura el dióxido de carbono resultante y lo transporta de regreso a través del complejo químico de DHO donde puede ser capturado.

15 Cabe señalar que, teóricamente, la eliminación de compuestos oxigenados y dióxido de carbono antes de la separación del oxígeno no es absolutamente esencial. Es concebible hacer pasar la corriente de producto del reactor de DHO directamente a un módulo de separación de oxígeno. Sin embargo, en este caso, el alqueno diana se sometería a combustión y se perdería, anulando el propósito de la reacción de DHO. Es necesario separar el alqueno diana antes de la separación del oxígeno. La presente invención incluye la separación del alcano no convertido y el alqueno correspondiente de los hidrocarburos C1 más ligeros utilizando un proceso de destilación criogénica. La presencia de compuestos oxigenados, tales como el ácido acético y el dióxido de carbono, afectaría gravemente a la función de un proceso de destilación criogénica. Por esta razón, la presente invención considera que la eliminación de compuestos oxigenados y dióxido de carbono es esencial para el éxito cuando se usa un proceso descrito en el presente documento.

25 El lavado de aminas da como resultado la adición de agua a la corriente del producto, que debe eliminarse antes de la destilación. Como se analizó previamente, la deshidratación de composiciones gaseosas entra dentro del conocimiento general común de los expertos en la materia.

30 La destilación de productos gaseosos y la separación de componentes también son bien conocidas en la técnica. El trabajador calificado sabría cómo usar una torre de destilación para separar hidrocarburos C1 de hidrocarburos C2/C2+.

35 El proceso de DHO en lo que respecta a la separación de oxígeno puede variar, dependiendo principalmente de la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno. Cuando la membrana de transporte de oxígeno está por debajo de la temperatura a la que el oxígeno puede pasar selectivamente, la realización preferida es dirigir la corriente superior hacia el lado de retención, donde se introduce aire atmosférico. En esta situación, el oxígeno del aire está presente para la combustión de los hidrocarburos C1 presentes en la corriente superior. Un operador debe juzgar si el grado en que esta combustión eleva la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno es lo suficientemente significativo como para que se produzca el transporte selectivo de oxígeno. Si es insuficiente, lo que significa que la temperatura no supera los 850 °C, independientemente de la cantidad de gas de hidrocarburo C1 que fluya hacia el módulo, entonces se puede agregar carburante combustible adicional. Por ejemplo, agregar metano a la corriente superior puede ser suficiente para alcanzar la temperatura requerida.

45 Siempre que se produzca suficiente combustión con la adición de carburante combustible y la temperatura de la membrana esté por encima de 850 °C, entonces el carburante combustible o la corriente superior pueden dirigirse al lado de permeado. La razón por la que esto es posible es que, dado que la membrana está lo suficientemente caliente, el oxígeno puede pasar y actuar sobre los hidrocarburos C1 presentes en la corriente superior y añadidos al lado de permeado, liberando calor para mantener la membrana en un modo transportable de oxígeno. Hacia dónde se dirige la corriente superior depende del grado deseado de separación de oxígeno. Cuando se dirige al lado de retención, la combustión da como resultado la producción de agua y dióxido de carbono, que no pueden pasar y, por lo tanto, son expulsados por el sistema de extracción. De este modo, no es posible capturar el dióxido de carbono producido en el complejo químico descrito. Hay otros modos de captura que pueden estar implicados, pero no están integrados en el complejo químico de DHO. El oxígeno que pasa en esta configuración no está acompañado por los productos de la combustión y por lo tanto es de una pureza muy alta. En una realización de la invención, la corriente superior se dirige al lado de retención y la corriente enriquecida con oxígeno comprende al menos un 95 % de oxígeno, preferentemente un 98 % de oxígeno, lo más preferentemente un 99 % de oxígeno.

55 Como alternativa, la corriente superior puede dirigirse al lado de permeado. En esta configuración, la membrana de transporte de oxígeno debe estar a la temperatura requerida. En este caso, los hidrocarburos C1 dentro de la corriente superior y añadidos al lado de permeado se someten a combustión con el oxígeno cruzando la membrana. Cualquier oxígeno sin reaccionar y los productos de combustión se mezclan antes de salir. Como resultado, el oxígeno se diluye y la corriente enriquecida con oxígeno contiene un menor grado de oxígeno. El grado de dilución del oxígeno también puede aumentar significativamente cuando se emplea un gas de barrido, incluso acercándose a niveles por debajo del 10 %. En una realización de la invención, la corriente superior se dirige al lado de permeado y la corriente enriquecida con oxígeno comprende al menos un 20 % de oxígeno, preferentemente un 55 % de oxígeno, lo más preferentemente un 90 % de oxígeno, comprendiendo el resto dióxido de carbono y agua, y posiblemente diluyente inerte.

65

La optimización del proceso requiere que un operador comprenda que el lado hacia el que se dirige la corriente superior afectará al destino del dióxido de carbono producido y el grado en el que el dióxido de carbono contribuye al gas enriquecido con oxígeno devuelto. Dado que el dióxido de carbono es un diluyente inerte adecuado para la dilución del alcano inferior y los gases que contienen oxígeno, se espera que un operador pueda ajustar la proporción de la corriente superior que entra en el lado de retención con respecto al lado de permeado para producir un gas enriquecido con oxígeno con un nivel deseado de dióxido de carbono. Idealmente, el nivel se ajustará de modo que cuando se combine con dióxido de carbono aislado por el lavado de aminas, la cantidad total sea igual a la cantidad requerida para la dilución de los gases que contienen alcano inferior y oxígeno y, minimizando al mismo tiempo la cantidad de dióxido de carbono liberado en la atmósfera después de la eyección del sistema de extracción del módulo de separación de oxígeno.

En una realización de la invención, la totalidad del dióxido de carbono aislado en el lavado de aminas se recicla nuevamente como diluyente inerte y la proporción de la corriente superior que entra en el lado de retención con respecto al lado de permeado se altera para permitir la producción de gas enriquecido con oxígeno con un grado de dióxido de carbono que, cuando se mezcla con el dióxido de carbono del lavado de aminas, entra dentro de los niveles requeridos para una mezcla segura con el gas que contiene el alcano inferior.

La presente invención se describirá a continuación por referencia a los ejemplos siguientes. Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitativos. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

Ejemplos

Se desarrolló un modelo cinético usando el software Aspen Plus V8.6 y se usó en simulaciones para predecir las tasas de producción de varias especies después de la hidrogenación oxidativa del etano usando un reactor de lecho fijo. Los datos de simulación para varias composiciones de alimentación y condiciones de temperatura/presión se compararon con datos experimentales recogidos de la DHO de etano utilizando un reactor de lecho fijo en las condiciones que se describen a continuación.

30 Condiciones de reacción de la DHO

La DHO del etano se realizó utilizando dos reactores tubulares de lecho fijo a escala de laboratorio, en serie, contruidos con tubos de acero inoxidable SS316L con un diámetro óptico de 25,4 cm (1,0") y una longitud de 86,36 (34"). Cada reactor se envolvió en una camisa de calentamiento eléctrico y se selló con material cerámico aislante. La temperatura dentro de los reactores se controló utilizando un termopar de 7 puntos. El lecho del catalizador en cada reactor comprendió 150 g en peso total de catalizador que tiene la fórmula $\text{MoV}_{0,40}\text{Nb}_{0,16}\text{Te}_{0,14}\text{O}$, con cantidades atómicas relativas de cada componente, respecto a una cantidad relativa de Mo de 1, que se muestra en el subíndice. El lecho del catalizador se aseguró en su lugar empaquetando polvo de cuarzo por encima y por debajo del lecho, con lana de vidrio en la parte superior e inferior del tubo del reactor para evitar el movimiento del lecho durante los análisis experimentales.

Para los análisis experimentales, la presión de la reacción fue ~1 bar con un flujo a través del reactor que tenía una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) de $0,68 \text{ h}^{-1}$. Se llevaron a cabo tres análisis independientes con temperaturas de 316 °C (Análisis 1), 332 °C (Análisis 2) y 336 °C (Análisis 3). Una composición de alimentación de etano, etileno, oxígeno y dióxido de carbono en porcentaje en peso (% en peso) de 43/0/22/35, premezclada, se introdujo en el reactor 1. La fracción molar de cada componente producido en los reactores se midió corriente abajo del reactor 2. Los resultados de cada análisis experimental se compararon con los resultados obtenidos con las mismas condiciones usando el modelo cinético (véase la Tabla 1). Existe una excelente concordancia entre las pruebas experimentales y la simulación, como se ve por los valores de R cuadrado que varían de 0,9933 a 0,9961.

TABLA 1

Comparación de los datos experimentales (EXP) en una unidad de reactor de lecho fijo con datos de simulación de un modelo cinético (SIM)						
	Análisis 1		Análisis 2		Análisis 3	
Temperatura (°C)	316		332		336	
Presión (bar)	0,94		0,98		0,99	
Fracción molar	EXP	SIM	EXP	SIM	EXP	SIM
Etano (C ₂ H ₆)	0,376	0,380	0,303	0,312	0,294	0,297
Etileno (C ₂ H ₄)	0,080	0,078	0,113	0,120	0,122	0,129
Oxígeno (O ₂)	0,158	0,156	0,097	0,097	0,085	0,082
Vapor (H ₂ O)	0,090	0,107	0,181	0,179	0,181	0,196
Dióxido de carbono (CO ₂)	0,278	0,267	0,269	0,268	0,276	0,269

(continuación)

Comparación de los datos experimentales (EXP) en una unidad de reactor de lecho fijo con datos de simulación de un modelo cinético (SIM)						
	Análisis 1		Análisis 2		Análisis 3	
Monóxido de carbono (CO)	0,014	0,009	0,030	0,018	0,035	0,020
Ácido acético (CH ₃ COOH)	0,004	0,003	0,007	0,005	0,007	0,006
R cuadrado (R ²)	0,9961		0,9975		0,9933	

Simulación del complejo químico

Tras la confirmación de que el modelo cinético proporciona estimaciones razonables de los valores de los productos producidos en el reactor de DHO, se realizaron simulaciones adicionales en un complejo químico especulativo comparable al de la presente invención pero sin el módulo final de separación de oxígeno. Se realizó una simulación de DHO de etano con una tasa de producción de etileno diana de 20 kg/h, usando un caudal, en kg/h, de etano que entra en el reactor de DHO 1 de aproximadamente 23,38 kg/h, (corriente **8**) y de oxígeno (corriente **7**) de aproximadamente 16,72 kg/h, diluido en una corriente de dióxido de carbono que fluye a razón de 28,61 kg/h (también corriente **7**). La simulación tuvo en cuenta que la materia prima de etano está frecuentemente contaminada con trazas de propano y metano. Los resultados simulados de la composición de varios componentes dentro de cada corriente se muestran en la Tabla 2, junto con la temperatura y la presión en los puntos donde se tomaron las medidas. Con fines de claridad, no se incluyeron elementos traza (por ejemplo, radicales hidróxido). Los resultados se encuentran dentro de los intervalos esperados en las condiciones de DHO simuladas. El caudal de dióxido de carbono que sale de la torre de lavado de aminas **3** en la salida inferior de dióxido de carbono **12** de 29,61 kg/h sería suficiente para proporcionar suficiente diluyente inerte que fluya hacia el reactor de DHO **1**.

TABLA 2

Propiedades de la corriente en ubicaciones dentro del complejo químico									
Corriente	7	8	9	10	11	12	13	15	16
Temperatura (°C)	299,1	299,1	104,1	103,7	56,4	48,9	29,5	-38,8	-126,3
Presión (kPag)	285,0	285,0	208,4	207,7	557,9	14,1	413,6	1425,0	1400,0
Flujo másico (kg/h)									
Etano (C ₂ H ₆)	0,00	23,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Etileno (C ₂ H ₄)	0,16	0,00	20,16	0,00	20,15	0,17	19,99	19,98	0,01
Metano (CH ₄)	0,00	0,36	0,36	0,00	0,36	0,00	0,36	0,01	0,35
Propano (C ₃ H ₈)	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dióxido de carbono (CO ₂)	28,61	0,00	30,56	0,01	30,54	29,61	0,00	0,00	0,00
Monóxido de carbono (CO)	0,00	0,00	0,27	0,00	0,27	0,00	0,27	0,00	0,27
Vapor (H ₂ O)	0,30	0,00	15,44	39,23	0,73	1,39	0,11	0,00	0,00
Oxígeno (O ₂)	16,72	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,08
Ácido acético (CH ₃ COOH)	0,00	0,00	3,05	3,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

20 Simulación del módulo de separación de oxígeno

Para determinar si los hidrocarburos C1 combustibles presentes en la corriente superior **16** que salen de la torre de destilación **5** serían materia prima suficiente para elevar la temperatura de la membrana de transporte de oxígeno hasta la temperatura requerida, se creó un modelo adicional utilizando Aspen Plus V8.6. Se utilizó el bloque Rstoic en Aspen para simular el proceso de combustión adiabática. El desarrollo del modelo asumió que la membrana de transporte de oxígeno puede permear O₂ del lado de retención al lado de permeado con un 100 % de selectividad solo cuando la temperatura de funcionamiento del módulo de membrana es ≥ 850 °C. Se usaron los valores de los diferentes componentes presentes en la corriente superior **16** de la simulación previa en el modelo (por ejemplo, 0,20 kg/h de monóxido de carbono y 0,35 kg/h de metano). Se modelaron cuatro escenarios, diferenciándose en si se añadía carburante combustible adicional a través de la línea **23** (Figura 1 y 2) y hacia qué lado de la membrana se dirigía la corriente superior. En el Caso 0, no se agregó carburante combustible adicional a la corriente superior **16**, 100 % de la cual se añadió al lado de retención. Caso 1 - se añadió un caudal de 2,1 kg/h de metano a través de la línea **23** a la corriente superior **16** que se dirigió hacia el lado de retención. Caso 2 - se añadió un caudal de 2,1 kg/h de metano a través de la línea **23** a la corriente superior **16** que se dirigió hacia el lado de permeado. Caso 3 - se añadió un caudal de 2,1 kg/h de metano a través de la línea **23** a la corriente superior **16**, de la cual el 50 % se dirigió al lado de retención y el 50 % se dirigió al lado de permeado. Se utilizó la simulación con estas condiciones para estimar la temperatura dentro del módulo de separación de oxígeno y los caudales de los diversos componentes que salen del módulo de separación de oxígeno a través de la línea inferior enriquecida con oxígeno **22**, mostrado en la tabla 3.

40

TABLA 3

Resultados de la simulación para el módulo de separación de oxígeno				
	Caso 0	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Metano añadido a través de la línea 23 (kg/h)	0	2,1	2,1	2,1
Fracción de corriente superior 16 hacia el lado de retención	100 %	100 %	0 %	50 %
Fracción de corriente superior 16 hacia el lado de permeado	0 %	0 %	100 %	50 %
Temperatura (°C)	568	850	850	850
Presión (kPa(g))	101	101	101	101
Caudales (kg/h) de los componentes que salen del módulo de separación de oxígeno a través de la línea inferior enriquecida con oxígeno 22 .				
Monóxido de carbono (CO)	0	0	0	0
Dióxido de carbono (CO ₂)	0	0	3,00	1,60
Metano (CH ₄)	0	0	0	0
Oxígeno (O ₂)	0	17,00	17,00	17,00
Nitrógeno (N ₂)	0	0	0	0
Vapor (H ₂ O)	0	0	2,00	1,00

Los resultados de la simulación muestran que en las condiciones en las que no se agrega metano a través de la línea **23** a la corriente superior **16**, no hay suficientes hidrocarburos C1 combustibles presentes en la corriente superior **16** para elevar la temperatura dentro del módulo de separación de oxígeno por encima de 850 °C. La temperatura resultante de 568 °C se correspondía con la ausencia de O₂ cruzando la membrana y finalmente saliendo del módulo de separación de oxígeno a través de la línea inferior enriquecida con oxígeno **22**. En los Casos 1-3 la adición de metano a un caudal de 2,1 kg/h a través de la línea **23** fue suficiente para elevar la temperatura del módulo hasta 850 °C. Los tres casos tienen como resultado 17 kg/h de O₂ que sale del módulo, lo que excede la cantidad de 16,7 kg/h que entra en el reactor 1 de DHO en la simulación anterior. Como apreciación final, no sorprende que los Casos 2 y 3 proporcionaran dióxido de carbono en la línea inferior enriquecida con oxígeno **22**, ya que esos casos incluían enviar la corriente superior al lado de permeado. El dióxido de carbono se produce por la combustión del metano añadido al lado de permeado. El dióxido de carbono presente en la línea inferior enriquecida con oxígeno **22** puede actuar como diluyente inerte en la reacción en el reactor de DHO **1**.

Aplicabilidad industrial

El complejo químico es aplicable para la deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos inferiores. El proceso es aplicable a la separación de oxígeno del aire después de la DHO de alcanos inferiores y mediante la combustión de subproductos de la DHO para calentar membranas de separación de oxígeno dependientes de la temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo químico para la deshidrogenación oxidativa de alcanos inferiores, comprendiendo el complejo químico en disposición cooperativa:

i) al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa, que comprende un catalizador de la deshidrogenación oxidativa y diseñado para aceptar, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, un gas que contiene oxígeno y un gas que contiene alcano inferior, y para producir una corriente de producto que comprende el correspondiente alqueno y posiblemente uno o más de:

- a. alcano inferior sin reaccionar;
- b. oxígeno;
- c. diluyente inerte;
- d. óxidos de carbono, incluyendo dióxido de carbono y monóxido de carbono;
- e. compuestos oxigenados, incluyendo ácido acético, ácido acrílico y ácido maleico; y
- f. agua;

ii) una torre de enfriamiento rápido para enfriar rápidamente la corriente de producto y para eliminar agua y compuestos oxigenados solubles de dicha corriente de producto;

iii) un lavado de aminas para eliminar el dióxido de carbono de dicha corriente de producto;

iv) un secador para eliminar el agua de dicha corriente de producto;

v) una torre de destilación para eliminar hidrocarburos C₂/C₂+ de dicha corriente de producto para producir una corriente superior enriquecida con hidrocarburos C₁;

vi) opcionalmente, un medio para introducir un carburante combustible en dicha corriente superior; y

vii) un módulo de separación de oxígeno que comprende:

- a. una membrana de transporte de oxígeno alojada dentro de un recipiente sellado y que tiene un lado de retención y un lado de permeado;
- b. una primera entrada para introducir dicha corriente superior, carburante combustible o ambos en dicho lado de retención;
- c. una segunda entrada para introducir dicha corriente superior, carburante combustible o ambos en dicho lado de permeado;
- d. una entrada de aire para introducir aire en el lado de retención;
- e. un sistema de extracción para la descarga de aire empobrecido en oxígeno y productos de combustión desde dicho lado de retención; y
- f. una salida para eliminar gas enriquecido con oxígeno y productos de combustión de dicho lado de permeado;

en donde los componentes de i) a vii) están conectados en serie en la secuencia descrita, de modo que el complejo está adaptado para dirigir la corriente superior desde v) hacia dicho lado de retención, dicho lado de permeado, o tanto dicho lado de retención como dicho lado de permeado, y el complejo está opcionalmente adaptado para dirigir el gas enriquecido con oxígeno y los productos de combustión desde dicho lado de permeado de nuevo hacia i) como, o como parte de, el gas que contiene oxígeno introducido en el al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa;

en donde el término "alcano inferior" incluye hidrocarburos saturados con de 2 a 6 átomos de carbono, y la expresión "alqueno inferior" incluye hidrocarburos con de 2 a 6 átomos de carbono que tienen un único doble enlace carbono-carbono.

2. El complejo químico de la reivindicación 1 que además comprende un mezclador de gas inundado para premezclar el gas que contiene oxígeno y el gas que contiene alcano inferior antes de la introducción en al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa.

3. El complejo químico de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el catalizador de deshidrogenación oxidativa comprende un óxido metálico mixto seleccionado del grupo que consiste en:

i) catalizadores de la fórmula:



en donde a, b, c, d, e y f son las cantidades atómicas relativas de los elementos Mo, V, Te, Nb, Pd y O, respectivamente; y en donde a = 1, b = de 0,01 a 1,0, c = de 0,01 a 1,0, d = de 0,01 a 1,0, 0,00 ≤ e ≤ 0,10 y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

ii) catalizadores de la fórmula:



en donde: g es un número de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,3 a 0,9, lo más preferentemente de 0,5 a 0,85, lo más preferentemente de 0,6 a 0,8; h es un número de 0,04 a 0,9; i es un número de 0 a 0,5; j es un número de 0 a 0,5; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; A se selecciona del grupo que consiste en Ti, Ta, V, Nb, Hf, W, Y, Zn, Zr, Si y Al o mezclas de los mismos; B se selecciona del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sb, Sn, Bi, Pb, Tl, In, Te, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Cd, Os, Ir, Au, Hg, y mezclas de los mismos; D se selecciona del grupo que consiste en Ca, K, Mg, Li, Na, Sr, Ba, Cs y Rb y mezclas de los mismos; y O es oxígeno;

iii) catalizadores de la fórmula:



en donde: E se selecciona del grupo que consiste en Ba, Ca, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, Te, V, W y mezclas de los mismos; G se selecciona del grupo que consiste en Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, V, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, U, y mezclas de los mismos; a = 1; k es de 0 a 2; l = 0 a 2, con la condición de que el valor total de l para Co, Ni, Fe y mezclas de los mismos sea menos de 0,5; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

iv) catalizadores de la fórmula:



en donde: Me es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; m es de 0,1 a 3; n es de 0,5 a 1,5; o es de 0,001 a 3; p es de 0,001 a 5; q es de 0 a 2; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;

v) catalizadores de la fórmula:



en donde: X es al menos uno de Nb y Ta; Y es al menos uno de Sb y Ni; Z es al menos uno de Te, Ga, Pd, W, Bi y Al; M es al menos uno de Fe, Co, Cu, Cr, Ti, Ce, Zr, Mn, Pb, Mg, Sn, Pt, Si, La, K, Ag e In; a = 1,0 (normalizado); r = 0,05 a 1,0; s = 0,001 a 1,0; t = 0,001 a 1,0; u = 0,001 a 0,5; v = 0,001 a 0,3; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador.

4. El complejo químico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa comprende:

- (i) un único reactor del tipo de lecho fijo;
- (ii) un único reactor del tipo de lecho fluidizado;
- (iii) una disposición de reactor del tipo de lecho oscilante;
- (iv) más de un reactor de deshidrogenación oxidativa, comprendiendo cada uno el mismo o diferente catalizador de la deshidrogenación oxidativa, conectados en serie, y en donde la corriente de producto de cada reactor de deshidrogenación oxidativa, excepto el último reactor de deshidrogenación oxidativa de la serie, es alimentada a un reactor de deshidrogenación oxidativa corriente abajo; o
- (v) más de un reactor de deshidrogenación oxidativa conectado en paralelo y comprendiendo cada uno el mismo o diferente catalizador de la deshidrogenación oxidativa.

5. El complejo químico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el complejo químico además comprende al menos un intercambiador de calor inmediatamente corriente arriba de dicha torre de enfriamiento rápido.

6. El complejo químico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el complejo químico además comprende una torre de lavado cáustico directamente corriente abajo de dicho lavado de aminas.

7. El complejo químico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los hidrocarburos C2/C2+ abandonan la torre de destilación y se dirigen a un separador para la separación del alcano inferior sin reaccionar y el alqueno correspondiente en una corriente de alcano inferior sin reaccionar y una corriente de alqueno correspondiente.

8. El complejo químico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la torre de destilación proporciona además la separación de la porción de hidrocarburos C2/C2+ de la corriente de producto en una corriente de alcano inferior sin reaccionar y una corriente de alqueno correspondiente.

9. El complejo químico de las reivindicaciones 6 o 7, en donde la corriente de alcano inferior sin reaccionar se dirige de nuevo a dicho al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa como parte del gas que contiene alcano inferior.

10. El complejo químico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el módulo de separación de oxígeno es tubular y la membrana de transporte de oxígeno comprende un tubo interior que está dentro de una

cubierta exterior y en donde el lado de retención comprende el espacio anular entre el tubo interior y la cubierta exterior y el lado de permeado es el espacio dentro del tubo interior.

11. El complejo químico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el módulo de separación de oxígeno además comprende una entrada adicional en el lado de retención, el lado de permeado o ambos, para la introducción de carburante combustible en el módulo de separación de oxígeno.

12. Un proceso para la deshidrogenación oxidativa de un alcano inferior en un alqueno correspondiente, comprendiendo el proceso:

i) poner en contacto, en al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, un gas que contiene oxígeno y un gas que contiene alcano inferior, con un catalizador de la deshidrogenación oxidativa para producir una corriente de producto que comprende el alqueno correspondiente y posiblemente uno o más de:

- a. alcano inferior sin reaccionar;
- b. oxígeno;
- c. diluyente inerte;
- d. óxidos de carbono, incluyendo dióxido de carbono y monóxido de carbono;
- e. compuestos oxigenados, incluyendo, pero sin limitación, ácido acético, ácido acrílico y ácido maleico; y
- f. agua;

ii) hacer pasar la corriente de producto de i) a través de una torre de enfriamiento rápido para eliminar compuestos oxigenados y agua de dicha corriente de producto;

iii) hacer pasar la corriente de producto de ii) a través de un lavado de aminas para eliminar el dióxido de carbono de dicha corriente de producto;

iv) pasar la corriente de producto de iii) a través de un secador para eliminar el agua;

v) hacer pasar la corriente de producto de iv) a través de una torre de destilación para separar una corriente superior que comprende hidrocarburos C1 y cualquier otro compuesto más ligero que los hidrocarburos C2/C2+;

vi) hacer pasar la corriente superior de v) y opcionalmente un carburante combustible a uno o ambos lados de retención y el lado de permeado del módulo de separación de oxígeno de la reivindicación 1; y

vii) introducir aire atmosférico en dicho lado de retención permitiendo la generación de calor por combustión de hidrocarburos C1 combustibles y carburante presente en dicha corriente superior e introducidos en dicho lado de retención, elevando la temperatura de dicha membrana de transporte de oxígeno hasta al menos 850 °C permitiendo que el oxígeno de dicho aire atmosférico que no haya reaccionado cruce dicha membrana de transporte de oxígeno hacia el lado de permeado, permitiendo la combustión de hidrocarburos C1 combustibles y carburante presentes en dicha corriente superior e introducidos en dicho lado de permeado, produciendo gas enriquecido con oxígeno en dicho lado de permeado y dejando aire empobrecido en oxígeno en dicho lado de retención;

viii) expulsar el aire empobrecido en oxígeno y productos de combustión de dicho lado de retención a través del sistema de extracción de dicho módulo de separación de oxígeno; y

ix) eliminar el gas enriquecido con oxígeno a través de la dicha salida de dicho módulo de separación de oxígeno;

en donde el gas enriquecido con oxígeno está opcionalmente dirigido de nuevo a i) como, o como parte de, el gas que contiene oxígeno introducido en dicho reactor de deshidrogenación oxidativa;

en donde el término "alcano inferior" incluye hidrocarburos saturados con de 2 a 6 átomos de carbono, y la expresión "alqueno inferior" incluye hidrocarburos con de 2 a 6 átomos de carbono que tienen un único doble enlace carbono-carbono.

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el gas enriquecido con oxígeno comprende al menos un 20 % de oxígeno, preferentemente al menos un 70 % de oxígeno, lo más preferentemente al menos un 80 % de oxígeno.

14. El proceso de las reivindicaciones 12 o 13, en donde el alcano inferior es etano.

15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la proporción entre gas que contiene alcano inferior y gas que contiene oxígeno está por encima del límite explosivo superior.

16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde el gas que contiene alcano inferior y el gas que contiene oxígeno se mezclan en un mezclador de gas inundado antes de entrar en el al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa.

17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en donde el catalizador de deshidrogenación oxidativa comprende un óxido metálico mixto seleccionado del grupo que comprende:

- i) catalizadores de la fórmula:



5 en donde a, b, c, d, e y f son las cantidades atómicas relativas de los elementos Mo, V, Te, Nb, Pd y O, respectivamente; y en donde a = 1, b = de 0,01 a 1,0, c = de 0,01 a 1,0, d = de 0,01 a 1,0, 0,00 ≤ e ≤ 0,10 y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;
ii) catalizadores de la fórmula:



10 en donde: g es un número de 0,1 a 0,9, preferentemente de 0,3 a 0,9, lo más preferentemente de 0,5 a 0,85, lo más preferentemente de 0,6 a 0,8; h es un número de 0,04 a 0,9; i es un número de 0 a 0,5; j es un número de 0 a 0,5; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; A se selecciona del grupo que consiste en Ti, Ta, V, Nb, Hf, W, Y, Zn, Zr, Si y Al o mezclas de los mismos; B se selecciona del grupo que consiste en La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sb, Sn, Bi, Pb, Tl, In, Te, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Cd, Os, Ir, Au, Hg, y mezclas de los mismos; D se selecciona del grupo que consiste en Ca, K, Mg, Li, Na, Sr, Ba, Cs y Rb y mezclas de los mismos; y O es oxígeno;
iii) catalizadores de la fórmula:



20 en donde: E se selecciona del grupo que consiste en Ba, Ca, Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, Te, V, W y mezclas de los mismos; G se selecciona del grupo que consiste en Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, V, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, U, y mezclas de los mismos; a = 1; k es de 0 a 2; l = 0 a 2, con la condición de que el valor total de l para Co, Ni, Fe y mezclas de los mismos sea menos de 0,5; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador;
iv) catalizadores de la fórmula:



30 en donde: Me es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; m es de 0,1 a 3; n es de 0,5 a 1,5; o es de 0,001 a 3; p es de 0,001 a 5; q es de 0 a 2; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador; y
v) catalizadores de la fórmula:



35 en donde: X es al menos uno de Nb y Ta; Y es al menos uno de Sb y Ni; Z es al menos uno de Te, Ga, Pd, W, Bi y Al; M es al menos uno de Fe, Co, Cu, Cr, Ti, Ce, Zr, Mn, Pb, Mg, Sn, Pt, Si, La, K, Ag e In; a = 1,0 (normalizado); r = 0,05 a 1,0; s = 0,001 a 1,0; t = 0,001 a 1,0; u = 0,001 a 0,5; v = 0,001 a 0,3; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador.
40

18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en donde uno o más del al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa comprende:

- 45 (i) un único reactor del tipo de lecho fijo;
(ii) un único reactor del tipo de lecho fluidizado;
(iii) más de un reactor de deshidrogenación oxidativa, comprendiendo cada uno el mismo o diferente catalizador de la deshidrogenación oxidativa, conectados en serie, y en donde la corriente de producto de cada reactor de deshidrogenación oxidativa, excepto el último reactor de deshidrogenación oxidativa de la serie, es alimentada a
50 un reactor de deshidrogenación oxidativa corriente abajo;
(iv) más de un reactor de deshidrogenación oxidativa conectado en paralelo y comprendiendo cada uno el mismo o diferente catalizador de la deshidrogenación oxidativa; o
(v) una disposición de reactor del tipo de lecho oscilante.

55 19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en donde la corriente de producto de cada uno del al menos un reactor de deshidrogenación oxidativa pasa a través de un intercambiador de calor para reducir la temperatura de dicha corriente de producto antes de introducirla en dicha torre de enfriamiento rápido.

60 20. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en donde la corriente de producto de iii) pasa a través de una torre de lavado cáustico antes de la introducción en dicha torre de destilación en iv).

FIGURA 1

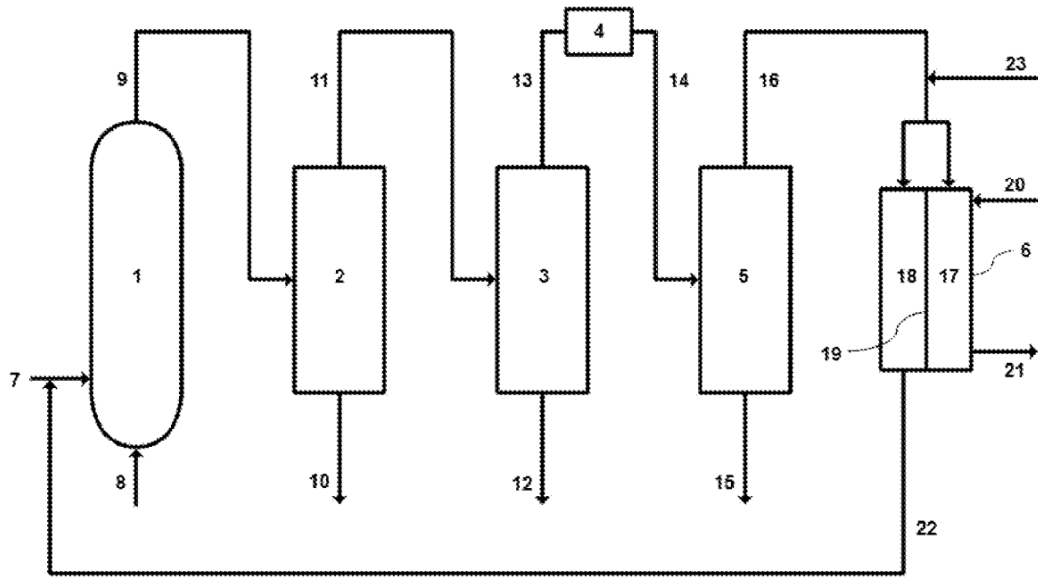


FIGURA 2

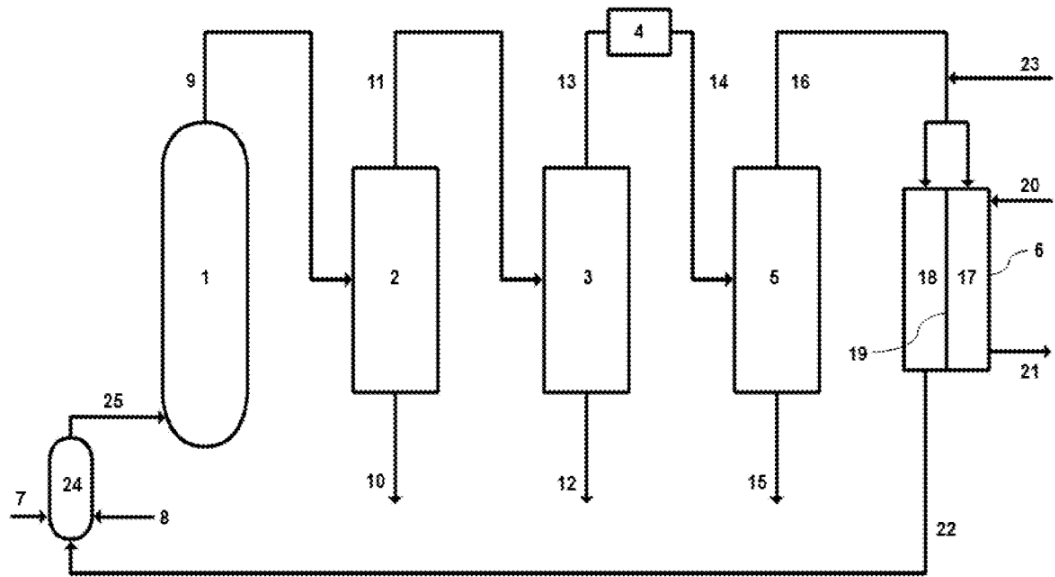


FIGURA 3A

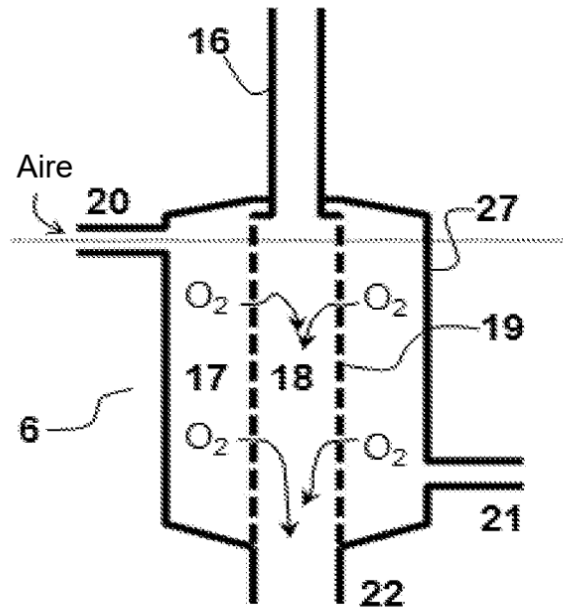


FIGURA 3B

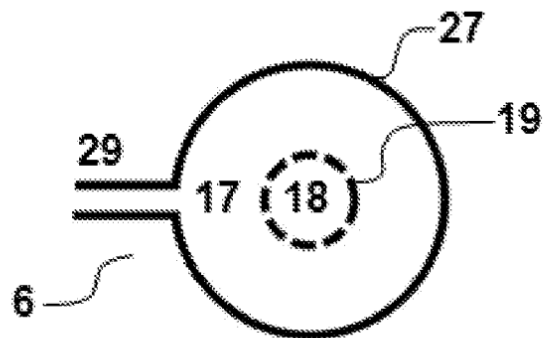


FIGURA 3C

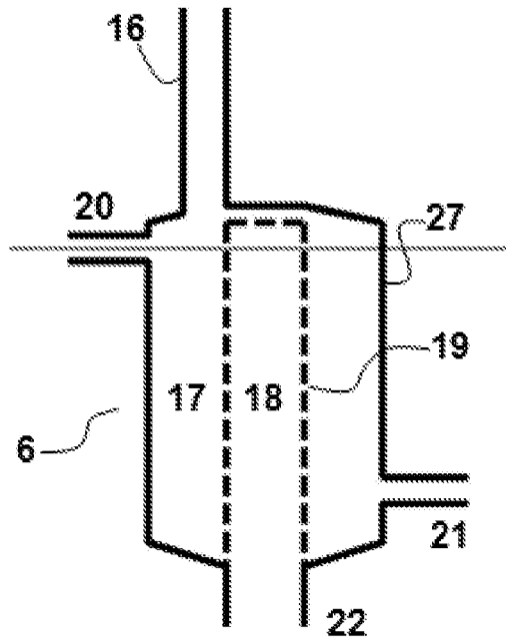


FIGURA 3D

