



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 041**

51 Int. Cl.:
C07C 5/333 (2006.01)
C07C 5/25 (2006.01)
C07C 5/05 (2006.01)
C07C 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790913 .0**
96 Fecha de presentación : **27.10.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1682468**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

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

30 Prioridad: **27.10.2003 DE 103 50 044**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.11.2009

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

72 Inventor/es: **Schindler, Götz-Peter;**
Brodhagen, Andreas;
Johann, Thorsten;
Hill, Thomas;
Sigl, Marcus y
Benfer, Regina

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

ES 2 328 041 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

Procedimiento para la obtención de 1-buteno.

La presente invención comprende un procedimiento para la obtención de 1-buteno.

Los butenos pueden ser obtenidos mediante steam-cracking (craqueo a vapor) de hidrocarburos saturados, asimismo se parte usualmente de nafta como materia prima. En el caso del steam-cracking de nafta se obtiene una mezcla de hidrocarburo de metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno, propino, aleno, butenos, butadieno, butinos, metilalenos, hidrocarburos C_5 y superiores.

La desventaja de la obtención de buteno en el proceso de craqueo es que necesariamente se obtienen cantidades mayores de eteno o propeno como subproductos.

De modo alternativo, los butenos pueden obtenerse partiendo de n-butano, por deshidrogenación catalítica. La desventaja de este procedimiento es, sin embargo, que en el caso de la deshidrogenación catalítica de n-butano, además de 1-buteno también se obtiene 2-buteno y butadieno en grandes cantidades.

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

En las memorias US-4 558 168 y EP-0 751106 se presentan procedimientos para la obtención de 1-buteno.

El objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la obtención de 1-buteno a partir de n-butano, con los siguientes pasos:

- A) Preparación de un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano;
- B) Suministro del flujo de gas de alimentación que contiene n-butano a, al menos, una primera zona de deshidrogenación y una deshidrogenación no oxidativa, catalítica de n-butano, obteniéndose un flujo de gas de productos b que contiene n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y, eventualmente, vapor de agua;
- C) Separación de hidrógeno, de los componentes secundarios de bajo punto de ebullición y, eventualmente, del vapor de agua, obteniendo un flujo de gas de productos C_4 c que consiste, esencialmente, en n-butano, 1-buteno, 2-buteno y butadieno;
- D) Separación del flujo de gas de productos C_4 c en un flujo de retorno d1 que consiste, esencialmente, en n-butano, y un flujo d2 que contiene 1-buteno, 2-buteno y butadieno, a través de la destilación extractiva, y retorno a la zona de deshidrogenación del flujo de retorno d1 que consiste, esencialmente, en n-butano;
- E) Suministro del flujo d2 que contiene 1-buteno, 2-buteno y butadieno a una zona de hidrogenación selectiva y la hidrogenación selectiva de butadieno hasta obtener 1-buteno y/o 2-buteno, obteniendo un flujo que contiene 1-buteno y 2-buteno;
- F) Suministro del flujo e que contiene 1-buteno y 2-buteno y de un flujo circular g que contiene 1-buteno y 2-buteno a una zona de destilación y separación de un flujo de producto de valor f1, asimismo, se obtiene un flujo f2 que contiene 2-buteno;
- G) Suministro de un flujo f2 que contiene 2-buteno, eventualmente, tras separar un flujo de gas de purga, a una zona de isomerización, e isomerización de 2-buteno a 1-buteno, obteniendo un flujo circular que contiene 1-buteno y 2-buteno, y el retorno, eventualmente, tras separar un flujo de gas de purga del flujo de gas circular g, del flujo de gas g a la zona de destilación.

El procedimiento acorde a la invención se caracteriza por un aprovechamiento lo más efectivo posible de las materias primas. De ese modo se minimizan las pérdidas de la materia prima n-butano a través del retorno de n-butano que no ha reaccionado en la deshidrogenación. De este modo, el n-butano es convertido prácticamente en su totalidad. El butadieno formado por deshidrogenación se convierte en otro producto de valor a través de la hidrogenación selectiva, el 2-buteno formado en la deshidrogenación o en la hidrogenación selectiva se convierte en un producto de valor a través de la isomerización. De este modo no se obtienen butadieno ni 2-buteno como subproductos. Asimismo, debido a la selectividad elevada de la deshidrogenación no oxidativa del butano en comparación con el steam-cracking se minimiza la obtención de eteno y propeno.

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

ES 2 328 041 T3

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

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

(A1) preparación de un flujo de LPG,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Una forma de reactor adecuada es el reactor de lecho fijo o el reactor de haz tubular. En ellos, el catalizador (catalizador de deshidrogenación y, en el caso de trabajos con oxígeno como co-alimentación, eventualmente un catalizador de oxidación especial) se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Los tubos de reacción habitualmente se calientan indirectamente gracias a que en el espacio que rodea a los tubos de reacción se consume un gas, por ejemplo, un hidrocarburo como el metano. A su vez, es favorable utilizar esta forma indirecta de calefacción sólo en el primer 20 a 30% de la longitud de la carga del lecho fijo y calentar el largo de la carga restante mediante el calor irradiado liberado en el marco de la calefacción indirecta hasta alcanzar la temperatura de reacción requerida. Los diámetros interiores usuales de los tubos de reacción son de aproximadamente 10 a 15 cm. Un reactor de haz de tubos de deshidrogenación típico comprende, aproximadamente, 300 a 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior del tubo de reacción varía, usualmente, en el área de 300 a 1200°C, preferentemente, en el área de 500 a 1000°C. La presión de trabajo se encuentra usualmente entre 0,5 y 8 bar, frecuentemente entre 1 y 2 bar al utilizar una dilución reducida de vapor de agua (análoga al procedimiento Linde para la deshidrogenación de propano), pero también entre 3 y 8 bar al utilizar una dilución elevada de vapor de agua (análoga al procedimiento STAR (siglas en inglés: "steam active reforming process"), para la deshidrogenación de propano o butano de Phillips Petroleum Co., véase las memorias US 4 902 849, US 4 996 387 y US 5 389 342). Las cargas de catalizador típicas (GHSV) se encuentran entre 500 a 2000 h^{-1} , respecto del hidrocarburo utilizado. La geometría del catalizador puede ser, por ejemplo, esférica o cilíndrica (hueca o maciza).

La deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano también puede llevarse a cabo con catalizado heterogéneo, en un lecho fluidizado, como se describe en Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313. A su vez, es conveniente que se accionen para ello dos lechos fluidizados uno al lado del otro, de los cuales uno en general se halla en estado de regeneración. La presión de trabajo es, habitualmente, de 1 a 2 bar, la temperatura de deshidrogenación, en general, de 550 a 600°C. El calor requerido para la deshidrogenación es aplicada, a su vez, al sistema de reacción, calentando previamente el catalizador de deshidrogenación hasta alcanzar la temperatura de reacción. Adicionando co-alimentaciones que contienen oxígeno se puede prescindir de los precalentadores, y el calor requerido se genera directamente en el sistema del reactor a través de la combustión de hidrógeno y/o hidrocarburos en presencia de oxígeno. Eventualmente se puede agregar adicionalmente una co-alimentación que contiene hidrógeno.

La deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano puede llevarse a cabo con o sin gas que contiene oxígeno a modo de co-alimentación, en un reactor con bandejas. Éste contiene uno o múltiples lechos de catalización seguidos. La cantidad de lechos de catalización puede variar de 1 a 20, convenientemente, de 1 a 6, preferentemente, de 1 a 4 y de modo preferido, sobre todo, entre 1 a 3. Los lechos de catalización son atravesados preferentemente de modo radial o axial por el gas de reacción. En general un reactor de bandejas de ese tipo se acciona con un lecho fijo de catalización. En el caso más simple, los lechos de catalización están dispuestos en un reactor de horno de cuba de modo axial o en los pasos anulares de rejillas cilíndricas dispuestas de manera concéntrica. Un reactor de horno de cuba corresponde a una bandeja. La realización de la deshidrogenación en un único reactor de horno de cuba corresponde a un modo de ejecución preferido, en el cual se puede trabajar con una co-alimentación que contiene oxígeno. En otro modo de ejecución preferido, la deshidrogenación se lleva a cabo en un reactor de bandeja con 3 lechos de catalización. En el caso de un funcionamiento sin gas que contiene oxígeno como co-alimentación, la mezcla de gas de reacción se somete a una calefacción intermedia en su recorrido de un lecho de catalización al siguiente lecho de catalización en el reactor de bandejas, por ejemplo, por el paso por superficies de intercambio térmico calentadas con gases calientes o el paso por tubos calentados con gases de combustión calientes.

En un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, la deshidrogenación no oxidativa catalítica de n-butano se lleva a cabo de modo autotérmico. Para ello, a la mezcla de gas de reacción de la deshidrogenación de n-butano se le agrega, en al menos una zona de reacción, oxígeno adicional, y se quema, al menos parcialmente, el hidrógeno y/o hidrocarburo contenido en la mezcla de gas de reacción, por lo cual, al menos una parte del calor de deshidrogenación requerido se genera en la, al menos, única zona de reacción directamente en la mezcla de gas de reacción.

En general, la cantidad de gas que contiene oxígeno adicionado a la mezcla de gas de reacción se selecciona de modo tal que, gracias a la combustión del hidrógeno presente en la mezcla de gas de reacción y, eventualmente, de los hidrocarburos presentes en la mezcla de gas de reacción y/o del carbono presente en forma de coque, se genere la cantidad de calor requerida para la deshidrogenación del n-butano. En general, la cantidad de oxígeno suministrada en total es, en relación a la cantidad total de butano, de 0,001 a 0,5 mol/mol, preferentemente, de 0,005 a 0,2 mol/mol, especialmente preferido, de 0,05 a 0,2 mol/mol. El oxígeno puede suministrarse, o bien como oxígeno puro o como un gas que contiene oxígeno, por ejemplo, en forma de aire. Los gases inertes y los gases de combustión obtenidos en general actúan como diluyentes adicionales e impulsan de ese modo la deshidrogenación catalizada de modo heterogéneo.

El hidrógeno quemado para la generación de calor es el hidrógeno obtenido en la deshidrogenación catalítica de n-butano, así como, eventualmente, el hidrógeno adicional agregado a la mezcla de gas de reacción en forma de gas que contiene hidrógeno. Preferentemente, debe haber tanto hidrógeno presente que la relación de mol H_2/O_2 en la mezcla de gas de reacción tras el suministro de oxígeno sea de 1 a 10, preferentemente, de 2 a 5 mol/mol. En el caso de reactores de múltiples etapas, esto vale para cada suministro intermedio de gas que contiene oxígeno y eventualmente hidrógeno.

La combustión de hidrógeno se lleva a cabo de modo catalítico. El catalizador de deshidrogenación utilizado en general también cataliza la combustión de los hidrocarburos y del hidrógeno con oxígeno, de modo que en principio no se requiere ninguno de los diferentes catalizadores de oxidación especiales. En un modo de ejecución, se trabaja en presencia de uno o múltiples catalizadores de oxidación, que catalizan selectivamente la combustión de hidrógeno a oxígeno en presencia de hidrocarburos. Por ello, la combustión de estos hidrocarburos con oxígeno para obtener CO , CO_2 y agua se lleva a cabo sólo en una medida subordinada. Preferentemente, el catalizador de deshidrogenación y el catalizador de oxidación están presentes en diferentes zonas de reacción.

En el caso de una conducción de reacción de múltiples etapas el catalizador de oxidación puede hallarse en sólo una, en múltiples o en todas las zonas de reacción.

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

En un modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención se lleva a cabo una alimentación intermedia de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno antes de cada bandeja de un reactor de bandejas. En otro

modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, la alimentación de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno se lleva a cabo antes de cada bandeja, excepto antes de la primera bandeja. En un modo de ejecución, tras cada punto de suministro se encuentra una capa de un catalizador de oxidación especial, seguida de una capa de catalizador de deshidrogenación. En otro modo de ejecución no hay un catalizador de oxidación especial.

5 La temperatura de deshidrogenación en general es de 400 a 1 100°C, la presión en el último lecho de catalización del reactor de bandejas, en general, de 0,2 a 5 bar, preferentemente, de 1 a 3 bar. La carga (GHSV) en general es de 500 a 2000 h⁻¹, en el caso de un funcionamiento de carga elevada, también de hasta 100 000 h⁻¹, preferentemente, de entre 4000 y 16 000 h⁻¹.

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

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

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

30 En un modo de ejecución preferido, el catalizador de deshidrogenación contiene al menos un elemento del subgrupo VIII, al menos, un elemento del grupo principal I y/o II, al menos, un elemento del grupo principal III y/o IV y, al menos, un elemento del subgrupo III, incluyendo los lantánidos y los actínidos.

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

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

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

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

60 El flujo de gas de producto de la deshidrogenación no oxidativa autotérmica de n-butano contiene habitualmente 0,1 a 15% en volumen de butadieno, 1 a 15% en volumen de 1-buteno, 1 a 25% en volumen de 2-buteno (cis/trans-2-buteno), 20 a 70% en volumen de n-butano, 1 a 70% en volumen de vapor de agua, 0 a 10% en volumen de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), 0,1 a 40% en volumen de hidrógeno, 0 a 70% en volumen de nitrógeno y 0 a 15% en volumen de óxidos de carbono.

En una parte del procedimiento C son separados, al menos parcialmente, pero preferentemente, completamente del flujo de gas de producto de la deshidrogenación de n-butano, los diferentes componentes secundarios de bajo punto

ES 2 328 041 T3

de ebullición de los hidrocarburos C_4 (n-butano, iso-butano, 1-buteno, cis-/trans-2-buteno, iso-buteno, butadieno), obteniendo un flujo de gas de producto C_4 c.

El flujo de gas de producto b que sale de la primera zona de deshidrogenación se separa, preferentemente, en dos corrientes parciales, asimismo, sólo uno de los dos flujos parciales es sometido a las siguientes partes de procedimiento C a G y el segundo flujo parcial es reconducido a la primera zona de deshidrogenación. Un modo de funcionamiento correspondiente está descrito en la memoria DE-A 102 11 275. Pero también se puede someter todo el flujo de gas de producto b de la deshidrogenación de n-butano a las partes de procedimiento C a G.

En un modo de ejecución del procedimiento acorde a la invención, en la parte de procedimiento C primero se separa el agua del flujo de gas de producto b. La separación de agua puede llevarse a cabo, por ejemplo, por separación por condensación por refrigeración y/o compresión del flujo de gas de producto b y puede ser realizada en uno o múltiples niveles de refrigeración y/o compresión. La separación del agua usualmente es llevada a cabo cuando la deshidrogenación de n-butano se realiza de modo autotérmico o por suministro de vapor de agua de modo isotérmico (de manera análoga al proceso Linde o STAR para la deshidrogenación de propano) y, consecuentemente, el flujo de gas de producto b presenta una proporción elevada de agua.

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

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

El dióxido de carbono contenido en el flujo de gas de producto b de la deshidrogenación puede ser separado por el lavado de gas de CO_2 . Al lavado de gas de dióxido de carbono puede preconnectarse una etapa de combustión separada en la cual el monóxido de carbono se oxida selectivamente obteniendo dióxido de carbono.

En un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, se separan los componentes gaseosos no condensables o de bajo punto de ebullición, como hidrógeno, óxidos de carbono, hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano, propeno) y, eventualmente, nitrógeno, de los hidrocarburos C_4 , en un ciclo de absorción y desorción, mediante un absorbente de alto punto de ebullición, obteniendo un flujo de gas de producto c que contiene esencialmente los hidrocarburos C_4 . En general, el flujo de gas de producto C_4 c está conformada por, al menos, 80% en volumen, preferentemente, al menos 90% en volumen, de modo especialmente preferido, de, al menos, 95% en volumen de hidrocarburos C_4 .

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

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

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

ES 2 328 041 T3

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

En una variante del procedimiento la etapa de desorción se lleva a cabo a través de la distensión y/o calefacción del elemento de desorción.

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

La reducción del volumen de corriente provocada también por la separación C reduce la carga de los siguientes pasos de procedimiento.

El flujo de gas de producto C_4 c que consiste, esencialmente, en n-butano, 1-buteno, 2-buteno y butadieno contiene, en general, 20 a 80% en volumen de n-butano, 5 a 40% en volumen de 1-buteno, 10 a 50% en volumen de 2-buteno y 0 a 30% en volumen de butadieno.

En un paso de procedimiento D el flujo de gas de producto C_4 c es separado mediante destilación extractiva en un flujo de retorno conformado, esencialmente, por n-butano d1 y un flujo d2 que contiene 1-buteno, 2-buteno, butadieno y n-butano. Para ello, el flujo de gas de producto C_4 c es puesto en contacto con un medio de extracción, preferentemente, una mezcla de N-metilpirrolidona (NMP) y agua, en una zona de extracción, asimismo, los butenos y butadieno son absorbidos, esencialmente, completamente, pero los butanos (n-butano e iso-butano) permanecen, fundamentalmente en la fase gaseosa. La zona de extracción en general está ejecutada como una columna de lavado que contiene platos, cuerpos de llenado, o empaques como insertos. Ésta presenta, teóricamente en general de 30 a 70 platos, para obtener un efecto de separación suficientemente bueno. La columna de lavado presenta, preferentemente, una zona de retrolavado en la cabeza de la columna. Esta zona de retrolavado sirve para la recuperación del NMP contenido en la fase gaseosa mediante el retorno líquido de hidrocarburo, para lo cual previamente se condensa la fracción de cabeza. Las temperaturas típicas en la cabeza de la columna se hallan entre 30 y 60°C. La relación de masa de NMP respecto del flujo de gas de producto C_4 c en la alimentación de la zona de extracción es, en general, de 10 : 1 a 20 : 1.

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

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

En la zona de extracción se forma un flujo gaseoso de butano d1 y un flujo de extracción que contiene butenos y butadieno. El flujo gaseoso de butano d1 es conducido nuevamente como flujo de retorno d1 a la zona de deshidrogenación de n-butano. En general, el flujo de retorno d1 que consiste esencialmente en n-butano, contiene 82 a 99% en volumen de n-butano, 1 a 15% en volumen de butenos y 0 a 3% en volumen de otros componentes como butadieno e iso-butano.

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

El flujo d2 obtenido en la cabeza de la columna contiene en general 0 a 10% en volumen de n-butano, 20 a 60% en volumen de 1-buteno, 40 a 80% en volumen de 2-butenos y 0 a 50% en volumen de butadieno. En una parte de procedimiento E, el flujo d2 que contiene predominantemente 1-buteno, 2-buteno y butadieno es suministrado a una zona de hidrogenación selectiva y se lleva a cabo una hidrogenación selectiva de butadieno hasta obtener 1-buteno y/o 2-buteno.

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

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

El flujo e que abandona la zona de hidrogenación selectiva contiene, predominantemente, 1-buteno y 2-buteno y, además, n-butano. En general, el flujo e contiene 20 a 50% en volumen de 1-buteno, 50 a 80% en volumen de 2-buteno y 0 a 10% en volumen de n-butano. Además, el flujo e puede contener cantidades reducidas de otros componentes gaseosos como isobutano, isobuteno y butadieno, en general, en cantidades de 0 a 5% en volumen, preferentemente, de 0 a 1% en volumen.

En una parte de procedimiento F se suministran a la zona de destilación el flujo que contiene 1-buteno y 2-buteno y un flujo circular g que contiene 1-buteno y 2-buteno, obtenida de 2-buteno, por isomerización, en un paso de procedimiento G que se encuentra corriente abajo. Allí se obtiene un flujo de producto de valor f1 que consiste, esencialmente, en 1-buteno, asimismo, queda un flujo f2 que contiene 2-buteno.

La zona de destilación en general consiste en una columna de destilación con, en general, 30 a 80, preferentemente, 40 a 75 niveles de separación teóricos. Son adecuadas, por ejemplo, las columnas de platillos de campana, columnas de cuerpos de llenado, columnas de empaque o columnas con pared divisoria. La relación del retorno es, en general, de 10 a 50. La destilación es realizada, en general, a una presión de 5 a 20 bar.

En la parte superior de la columna, preferentemente, en la cabeza de la columna, se extrae el flujo f1 que consiste, esencialmente, en 1-buteno. Este contiene, en general, al menos 90% en volumen, preferentemente, al menos, 95% en volumen de 1-buteno y, además, hasta 10% en volumen, preferentemente, hasta 5% en volumen de otros componentes como n-butano, isobutano, iso-buteno, butadieno y 2-buteno.

En la parte inferior de la columna, preferentemente, en el quinto inferior de la columna, de modo especialmente preferido, en la cola de la columna, hasta un máximo de 5 niveles teóricos por encima de la cola de la columna, se extrae el flujo f2 que contiene 2-buteno. En general, el flujo f2 contiene 55 a 90% en volumen de 2-buteno, además, 0 a 30% en volumen de n-butano y 0 a 15% en volumen de 1-buteno. Del flujo f2 que contiene 2-buteno se puede separar el flujo de gas de purga, para evitar el incremento del nivel de agentes con un alto punto de ebullición. El flujo de gas de purga puede ser reconducido a la zona de deshidrogenación.

En una parte de procedimiento G el flujo f2 que contiene 2-buteno es suministrado a una zona de isomerización y se lleva a cabo la isomerización de 2-buteno a 1-buteno. Allí el flujo f2 que contiene 2-buteno es conducido a través de un catalizador de isomerización. Los catalizadores de isomerización adecuados son los catalizadores básicos o los catalizadores a base de zeolita. Además, la isomerización también puede llevarse a cabo, en condiciones de hidrogenación, en catalizadores que contienen metal noble.

Como catalizadores son adecuados los óxidos de tierras alcalinas sobre óxido de aluminio, como se describe en la memoria EP-A 0 718 036, portadores mixtos de óxido de aluminio y óxido de silicio, dotados de óxidos de metales alcalinotérreos, metales del grupo del boro, lantánidos o elementos del grupo del hierro, como se describe en la memoria US 4 814 542, o con un óxido de aluminio gamma recubierto con metales alcalinos, como se describe en la memoria JP 51/108691. Además son adecuados el óxido de mangano sobre óxido de aluminio, como se describe en la memoria US 4 289 919, óxido de magnesio, de metales alcalinos y de circonio dispersados sobre un portador de óxido de aluminio, como se describe en la memoria EP-A 0 234 498, así como catalizadores de óxido de aluminio que contienen, adicionalmente, óxido de sodio y óxido de silicio, como se describe en la memoria US 4 229 610.

Los catalizadores de zeolita adecuados se describen en la memoria EP-A 0 129 899. También son adecuadas las cribas moleculares intercambiadas con metales alcalinos o metales alcalinotérreos, como se describe en la memoria US 3 475 511, silicatos de alúmina, como se describe en la memoria US 4 749 819, así como zeolita en forma alcalina o alcalinoterrea, como se describe en la memoria US 4 992 613, y tales en base a silicatos cristalinos de boro, como se describen en la memoria US 4 499 326.

Los catalizadores se incorporan, usualmente, en el lecho fijo, el lecho fluidizado o el lecho móvil. Para la isomerización se prefiere un reactor de lecho fijo continuamente atravesado por el flujo. Los reactores adecuados son los

ES 2 328 041 T3

reactores de tubos, los reactores de haz tubular, los reactores enrollados y los reactores helicoidales. La temperatura de isomerización se encuentra, en general, en los 100 a 700°C, preferentemente, en 200 a 500°C. La presión es, en general, de 1 a 30 bar, preferentemente, de 3 a 20 bar.

Se obtiene un flujo circular g, cuya proporción de 2-buteno es 5 a 30% en volumen veces más baja que en el flujo f2. En general, el flujo f2 contiene 8 a 25% en volumen de 1-buteno, 45 a 90% en volumen de 2-buteno y 0 a 30% en volumen de n-butano. Un flujo circular g es suministrado a la zona de destilación junto con el flujo e que contiene 1-buteno y 2-buteno. Del flujo circular g se puede separar un flujo de gas de purga. Éste puede ser reconducido a la zona de deshidrogenación.

Ejemplo

Un flujo de gas de alimentación a de 22 857 kg/h de n-butano es suministrado junto con 1 965 kg/h de y 14 735 kg/h de vapor de agua a un reactor de deshidrogenación en donde es sometido a 650°C a una deshidrogenación catalítica no oxidativa autotérmica.

Se obtiene un flujo de gas de producto b con la siguiente composición (todas las indicaciones en % son % de masa): n-butano 39,9%, iso-butano 0,3%, 1-buteno 9,3%, cis-2-buteno 7,1%, trans-2-buteno 9,6%, iso-buteno 0,3%, butadieno 4,8%, propano 0,1%, propeno 0,7%, vapor de agua 24,4%, CO₂ 1,5%, CO 0,3%, oxígeno 0,2%, hidrógeno 1,1%, etano 0,2%, eteno 0,1%, metano 0,1%.

Del flujo de gas de producto b se extrae por condensación el vapor de agua (15 937 kg/h), posteriormente se separan los componentes de bajo punto de ebullición (CO₂ 953 kg/h, CO 178 kg/h, O₂ 101 kg/h, H₂ 705 kg/h, etano 114 kg/h, eteno 84 kg/h, metano 66 kg/h, propano 90 kg/h, propeno 443 kg/h).

El flujo de gas de producto C₄ c restante es separado posteriormente, en una destilación extractiva, en un flujo de retorno d1 que consiste, esencialmente, en n-butano (26 125 kg/h), que conducido nuevamente al reactor de deshidrogenación, y un flujo d2 que consiste, esencialmente, en n-butano, 1-buteno, 2-buteno y butadieno (20 410 kg/h).

La composición del flujo de retorno d1 es la siguiente: n-butano 93,5%, iso-butano 0,7%, 1-buteno 1,7%, cis-2-buteno 1,3%, trans-2-buteno 1,8%, butadieno 0,9%.

La composición del flujo d2 es la siguiente: n-butano 7,8%, iso-butano 0,1%, 1-buteno 27,6%, cis-2-buteno 21,2%, trans-2-buteno 28,4%, isobuteno 0,8%, butadieno 14,19%.

El flujo d2 es suministrado luego con 108 kg/h a una zona de hidrogenación selectiva y sometido a una hidrogenación selectiva. Se obtiene un flujo e (20 518 kg/h) con la siguiente composición: n-butano 7,8%, iso-butano 0,1%, 1-buteno 36,4%, cis-2-buteno 23,8%, trans-2-buteno 31,1%, isobuteno 0,8%, butadieno 0,01%.

En la posterior isomerización o destilación se obtiene un flujo de producto de valor f1 que consiste, esencialmente, en 1-buteno (17 018 kg/h), y un flujo f2 que contiene 2-buteno (3 500 kg/h).

El flujo producto de valor f1 presenta la siguiente composición: n-butano 3,0%, iso-butano 0,1%, 1-buteno 95,9%, 2-buteno 0,1%, isobuteno 0,9%, butadieno 0,012%.

El flujo f2 presenta la siguiente composición: 31,4% de n-butano, 4,7% de 1-buteno, 63,9% de cis-2-buteno.

REIVINDICACIONES

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

- 5 A) Preparación de un flujo de gas de alimentación que contiene n-butano;
- 10 B) Suministro del flujo de gas de alimentación que contiene n-butano a, al menos, una primera zona de deshidrogenación y una deshidrogenación no oxidativa, catalítica de n-butano, obteniendo un flujo de gas de productos b que contiene n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrógeno, componentes secundarios de bajo punto de ebullición y, eventualmente, vapor de agua;
- 15 C) Separación de hidrógeno, de los componentes secundarios de bajo punto de ebullición y, eventualmente, del vapor de agua, obteniendo un flujo de gas de productos C₄ c que consiste, esencialmente, en n-butano, 1-buteno, 2-buteno y butadieno;
- 20 D) Separación del flujo de gas de productos C₄ c en un flujo de retorno d1 que consiste, esencialmente, en n-butano, y un flujo d2 que contiene 1-buteno, 2-buteno y butadieno, a través de la destilación extractiva, y retorno a la zona de deshidrogenación del flujo de retorno d1 que consiste, esencialmente, en n-butano;
- 25 E) Suministro del flujo d2 que contiene 1-buteno, 2-buteno y butadieno a una zona de hidrogenación selectiva y la hidrogenación selectiva de butadieno hasta obtener 1-buteno y/o 2-buteno, obteniendo un flujo que contiene 1-buteno y 2-buteno;
- 30 F) Suministro del flujo e que contiene 1-buteno y 2-buteno y de un flujo circular g que contiene 1-buteno y 2-buteno a una zona de destilación y separación de un flujo de producto de valor f1, asimismo, se obtiene un flujo f2 que contiene 2-buteno;
- G) Suministro de un flujo f2 que contiene 2-buteno, eventualmente, tras separar un flujo de gas de purga, a una zona de isomerización, e isomerización de 2-buteno a 1-buteno, obteniendo un flujo circular que contiene 1-buteno y 2-buteno, y el retorno, eventualmente, tras separar un flujo de gas de purga del flujo de gas circular g, del flujo de gas g a la zona de destilación.

35 2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la deshidrogenación no oxidativa catalítica se lleva a cabo como deshidrogenación autotérmica.

3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la destilación extractiva se lleva a cabo con una mezcla de N-metilpirrolidona y agua como medio de extracción.

40 4. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque los componentes secundarios de bajo punto de ebullición son separados en un ciclo de absorción y desorción mediante un solvente de alto punto de ebullición.