



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 735**

51 Int. Cl.:
C07C 2/52 (2006.01)
C07C 5/367 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03709709 .4**
96 Fecha de presentación : **17.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1478610**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de 4-vinilciclohexeno, etilbenzol y estirolo.**

30 Prioridad: **19.02.2002 DE 102 06 954**
12.07.2002 DE 102 31 633

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

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

72 Inventor/es: **Walsdorff, Christian;**
Schindler, Götz-Peter;
Harth, Klaus y
Hibst, Hartmut

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

ES 2 316 735 T3

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

ES 2 316 735 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de elaboración de 4-vinilciclohexeno, etilbenzol y estírol.

5 La presente invención hace referencia a procedimiento de elaboración de 4-vinilciclohexeno así como de etilbenzol y de estírol como elementos hijo del 4-vinilciclohexeno.

10 Se sabe preparar 4-vinilciclohexeno mediante ciclodimerización de 1,3-butadieno en fase líquida en presencia de catalizadores de soporte conteniendo iones Cu(I). El 4-vinilciclohexeno formado puede deshidrogenarse a etilbenzol en una etapa de deshidrogenación conectada aguas abajo u oxideshidrogenarse directamente a estírol en presencia de oxígeno.

15 La US 5,196,621 muestra un procedimiento para la dimerización del butadieno en fase líquida sobre aluminosilicatos impregnados con iones Cu(I) como catalizadores de dimerización, preferentemente sobre zeolitas impregnadas con iones Cu(I) como faujasita, mordenita, zeolita L, zeolita omega y zeolita beta. Se citan además como catalizadores apropiados los minerales arcillosos conteniendo iones Cu(I) como montmorillonita y mezclas amorfas no-zeolíticas de óxido de aluminio/dióxido de silicio conteniendo iones Cu(I), dióxido de silicio u óxido de aluminio.

20 El butadieno se elabora principalmente por descomposición térmica (craqueo) de hidrocarburos saturados, partiéndose habitualmente de la nafta como materia prima. En el craqueo de nafta se obtiene una mezcla de hidrocarburos compuesta por metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno, propino, alenos, butenos, butadieno, butinos, metilalenos, hidrocarburos C₅- y mayores. Los hidrocarburos acetilénicamente insaturados en el gas de craqueo como acetileno, propino, 1-butino, 2-butino, butenino y diacetileno, resultan particularmente perturbadores durante la dimerización. Incluso las trazas de estos compuestos pueden envenenar el catalizador de dimerización conteniendo cobre. 25 Los butinos y alenos reaccionan asimismo en una reacción de Diels-Alder con butadieno y conllevan la formación de productos secundarios. Los butinos, que pueden separarse sólo muy difícilmente del butadieno por destilación o extractivamente, dan particularmente problemas. Por tanto, resulta necesario en caso de empleo de butadieno del craqueo, intercalar una etapa de hidrogenación, en la que los butinos se hidrogenan parcial y selectivamente para dar los butenos apropiados, a la dimerización del butadieno. También en otros empleos del butadieno resultan generalmente 30 perturbadores los hidrocarburos C₄- triplemente insaturados.

35 Resulta además desfavorable que, durante el craqueo de nafta u otras mezclas de hidrocarburos, se produce una mezcla compleja de hidrocarburos. De este modo se producen inevitablemente mayores concentraciones de eteno o propeno como subproductos, durante la elaboración de butadieno en el proceso de craqueo.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento económico de elaboración de 4-vinilciclohexeno, etilbenzol y/o estírol, en el que se produzcan menos subproductos. Es, particularmente, objetivo de la invención la elaboración de 4-vinilciclohexeno, etilbenzol y estírol en base a una nueva materia prima.

40 El objetivo se resuelve con un procedimiento de elaboración de 4-vinilciclohexeno con los pasos

(A) Preparación, disposición de una corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano,

45 (B) Alimentación de la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano a al menos una zona de deshidrogenación y deshidrogenación de n-butano a butadieno, obteniéndose una corriente de productos comprendiendo butadieno, n-butano, si fuera necesario, 1-buteno y 2-buteno y, si fuera necesario, vapor de agua y otros componentes secundarios,

50 (C) Alimentación de la corriente de productos de la deshidrogenación, si fuera necesario, tras la separación del vapor de agua y los componentes secundarios, a una zona de dimerización y dimerización catalítica de butadieno, obteniéndose una corriente de productos conteniendo 4-vinilciclohexeno, n-butano y, si fuera necesario, 1-buteno, 2-buteno y butadieno no transformado,

55 (D) Separación del 4-vinilciclohexeno de la corriente de productos de la dimerización y recirculación de n-butano y, si fuera necesario, 1-buteno, 2-buteno y butadieno no transformado en la zona de deshidrogenación.

60 Durante la deshidrogenación de n-butano no se forma ningún hidrocarburo o aleno acetilénicamente insaturados en concentraciones sustanciales como producto secundario. Puede suprimirse, por tanto, una hidrogenación parcial de la mezcla gaseosa utilizada durante la dimerización del butadieno.

65 En una primera parte del procedimiento A se proporciona una corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano. Habitualmente se parte además de mezclas gaseosas ricas en n-butano como gas licuado del petróleo (LPG) como materia prima. El LPG contiene esencialmente hidrocarburos C₂-C₅-. La composición del LPG puede variar fuertemente. El LPG empleado contiene favorablemente al menos un 10% en peso de butanos.

En una variante del procedimiento conforme a la invención, la preparación, disposición de la corriente de alimentación de deshidrogenación conteniendo n-butano comprende los pasos

ES 2 316 735 T3

- (A1) Preparación, disposición de una corriente de gas licuado del petróleo (LPG),
- (A2) Separación del propano y, si fuera necesario, metano, etano y pentanos de la corriente de LPG, obteniéndose una corriente conteniendo butanos,
- (A3) Separación del isobutano de la corriente conteniendo butanos, obteniéndose la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano, y, si fuera necesario, isomerización del isobutano separado para dar una mezcla de n-butano/isobutano y recirculación de la mezcla de n-butano/isobutano a la separación del isobutano.

La separación del propano y, si fuera necesario, metano, etano y pentanos se lleva a cabo en una o varias habituales columnas de rectificación. Por ejemplo, se pueden separar, en una primera columna, los productos de bajo punto de ebullición (metano, etano, propano) por cabeza y, en una segunda columna, los productos de alto punto de ebullición (pentanos) por el calderín de la columna. Se obtiene una corriente conteniendo butanos (n-butano e isobutano), de la que se separa isobutano, por ejemplo, en una columna de rectificación habitual. La corriente remanente conteniendo n-butano se emplea como corriente gaseosa de alimentación para la siguiente deshidrogenación del butano.

La corriente de isobutano separada se somete preferentemente a una isomerización. Para ello se alimenta la corriente conteniendo isobutano a un reactor de isomerización. La isomerización de isobutano a n-butano puede efectuarse tal y como se describe en la GB-A 2 018 815. Se obtiene una mezcla de n-butano/isobutano, que se alimenta a la columna de separación de n-butano/isobutano.

En una parte del procedimiento (B) se deshidrogena n-butano a butadieno.

En un modo de ejecución del procedimiento conforme a la invención, la deshidrogenación del butano se efectúa como deshidrogenación catalítica no-oxidativa. Además, el n-butano se deshidrogena parcialmente a butadieno en un reactor de deshidrogenación sobre un catalizador activo para la deshidrogenación. Están formados adicionalmente a partir de n-butano 1-buteno y 2-buteno. Durante la deshidrogenación se producen, además del hidrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno en bajas concentraciones. En función del procedimiento de deshidrogenación puede haber adicionalmente óxidos de carbono (CO, CO₂), agua y nitrógeno contenidos en la mezcla gaseosa de productos de la deshidrogenación del butano. En la mezcla gaseosa de productos hay adicionalmente n-butano no transformado.

La deshidrogenación catalítica no oxidativa del butano puede efectuarse con o sin gas conteniendo oxígeno como Co-Feed (co-alimentación).

La deshidrogenación catalítica no-oxidativa del n-butano puede efectuarse, en principio, en todos los tipos de reactor y procedimientos conocidos del estado actual de la técnica. Una descripción comparativamente datallada de los procedimientos de deshidrogenación apropiados conforme a la invención se encuentra también en "Catalytica® Studies Division, Deshidrogenación Oxidativa y Procesos Alternativos de Deshidrogenación" (estudio nº 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, EE.UU.).

Una forma apropiada de reactor es el reactor tubular de lecho fijo o reactor de haz de tubos. En estos, el catalizador (catalizador de deshidrogenación y, en caso de operación con oxígeno como co-alimentación, si fuera necesario, catalizador especial de oxidación) se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Los tubos de reacción se calientan convencionalmente de manera indirecta, quemando un gas, por ejemplo, un hidrocarburo como el metano, en el espacio que rodea a los tubos de reacción. Resulta además favorable, aplicar esta forma indirecta de calentamiento únicamente a la primera porción de aproximadamente el 20 al 30% de la longitud de la carga del lecho fijo y calentar la longitud restante de la carga mediante el calor de radiación liberado en el contexto del calentamiento indirecto a la temperatura de reacción necesaria. Los diámetros internos habituales de los tubos de reacción miden de aprox. 10 a 15 cm. Un reactor de deshidrogenación de haz de tubos típico comprende de aprox. 300 a 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior de los tubos de reacción se desplaza convencionalmente en el rango de 300 a 1200°C, preferentemente en el rango de 500 a 1000°C. La presión de operación se encuentra convencionalmente entre 0,5 y 8 bares, con frecuencia entre 1 y 2 bares con empleo de una baja dilución del vapor de agua (de manera análoga al procedimiento Linde para la deshidrogenación del propano), aunque también entre 3 y 8 bares en caso de empleo de una alta dilución del vapor de agua (de manera análoga al llamado "steam active reforming process" (proceso STAR) para la deshidrogenación de propano o butano de Phillips Petroleum Co., véanse US 4,902,849, GB 628686, US 4,996,387 y US 5,389,342). Las cargas de catalizador (GHSV) típicas se hallan a de 500 a 2000 h⁻¹, respecto al hidrocarburo utilizado. La geometría del catalizador puede ser, por ejemplo, esférica o cilíndrica (hueca o maciza).

La deshidrogenación catalítica no-oxidativa del n-butano puede efectuarse también, tal y como se describe en Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313, de manera heterogéneamente catalizada en el lecho fluidizado. Convenientemente operan además dos lechos fluidizados adyacentemente, de los que uno se encuentra generalmente en el estado de regeneración. La presión de operación asciende de manera típica a de 1 a 2 bares, la temperatura de deshidrogenación vale generalmente de 550 a 600°C. El calor necesario para la deshidrogenación se introduce además en el sistema de reacción, precalentando el catalizador de deshidrogenación a la temperatura de reacción. Mediante la mezcla de una co-alimentación conteniendo oxígeno puede prescindirse del precalentador, y producir el calor necesario directamente en el sistema de reactor mediante combustión de hidrógeno y/o hidrocarburos en presencia de oxígeno. Si fuera necesario, puede mezclarse adicionalmente una co-alimentación conteniendo hidrógeno.

ES 2 316 735 T3

La deshidrogenación catalítica no-oxidativa del n-butano puede efectuarse con o sin gas conteniendo oxígeno como co-alimentación en un reactor de malla. Este contiene uno o varios consecutivos lechos de catalizador. El número de lechos de catalizador puede ser de 1 a 20, convenientemente de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4 y particularmente de 1 a 3. Los lechos de catalizador son atravesados por el gas de reacción preferentemente de manera radial o axial.

Un reactor de malla de este tipo opera generalmente con un lecho fijo de catalizador. En el caso más simple, los lechos fijos de catalizador se disponen en un reactor de horno de cuba axialmente o en las ranuras anulares de mallas cilíndricas dispuestas concéntricamente. Un reactor de horno de cuba corresponde a una malla. La ejecución de la deshidrogenación en un reactor de horno de cuba individual corresponde a un modo de ejecución preferente, pudiendo operarse con una co-alimentación conteniendo oxígeno. En otro modo de ejecución preferente, la deshidrogenación se efectúa en un reactor de malla con 3 lechos de catalizador. En un modo de operación sin gas conteniendo oxígeno como co-alimentación, la mezcla de gases de reacción se somete a un calentamiento intermedio en el reactor de malla en su camino de un lecho de catalizador al siguiente lecho de catalizador, por ejemplo, mediante el paso sobre superficies del intercambiador de calor calentadas con calientes gases o mediante el paso a través de los tubos calentados con gases combustibles calientes.

En un modo de ejecución preferente del procedimiento conforme a la invención, la deshidrogenación catalítica no-oxidativa del n-butano se efectúa autotérmicamente. A tal efecto se le añade adicionalmente oxígeno a la mezcla de gases de reacción de la deshidrogenación del n-butano en al menos una zona de reacción y se quema, al menos parcialmente, el hidrógeno y/o hidrocarburo contenido en la mezcla de gases de reacción, produciéndose al menos una parte del calor de deshidrogenación necesario en al menos una zona de reacción directamente en la mezcla de gases de reacción. Una característica del procedimiento autotermo frente a un procedimiento oxidativo es, por ejemplo, la presencia de hidrógeno en el gas de descarga. En el llamado procedimiento oxidativo no se forma ningún hidrógeno libre en concentraciones considerables.

La cantidad de gas conteniendo oxígeno añadido a la mezcla de gases de reacción se selecciona generalmente de forma que, mediante la combustión del hidrógeno presente en la mezcla de gases de reacción y, si fuera necesario, de los hidrocarburos presentes en la mezcla de gases de reacción y/o del carbono presente en forma de coque, se genere la cantidad de calor necesaria para la deshidrogenación del n-butano. La cantidad de oxígeno alimentada en conjunto, relativa a la cantidad total de butano, asciende generalmente a de 0,001 a 0,5 mol/mol, preferentemente de 0,005 a 0,2 mol/mol, de manera especialmente preferente de 0,05 a 0,2 mol/mol. El oxígeno puede emplearse o bien como oxígeno puro o como gas conteniendo oxígeno en la mezcla con gases inertes, por ejemplo, en forma de aire. Los gases inertes y los gases de combustión resultantes actúan generalmente de manera adicionalmente diluyente y promueven, por tanto, la deshidrogenación heterogéneamente catalizada.

El hidrógeno quemado para la generación del calor es el hidrógeno formado en la deshidrogenación catalítica del n-butano, así como, si fuera necesario, el hidrógeno añadido adicionalmente a la mezcla de gases de reacción como gas conteniendo hidrógeno. Preferentemente debería haber tanto hidrógeno, que la razón molar H_2/O_2 en la mezcla de gases de reacción directamente tras la alimentación de oxígeno valga de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5 mol/mol. Esto se aplica en los reactores multietapa para cada alimentación intermedia de gas conteniendo oxígeno y si fuera necesario, conteniendo hidrógeno.

La combustión del hidrógeno se lleva a cabo catalíticamente. El catalizador de deshidrogenación empleado cataliza generalmente también la combustión de los hidrocarburos y del hidrógeno con oxígeno, de forma que, en principio, no sea preciso ningún catalizador especial de oxidación diferente de estos. En un modo de ejecución se opera en presencia de uno o de varios catalizadores de oxidación, que catalizan selectivamente la combustión de hidrógeno con oxígeno en presencia de hidrocarburos. La combustión de estos hidrocarburos con oxígeno para dar CO , CO_2 y agua discurre de este modo sólo en medida subordinada. El catalizador de deshidrogenación y el catalizador de oxidación se encuentran preferentemente en diferentes zonas de reacción.

En el caso de una guía multietapa de la reacción, el catalizador de oxidación puede encontrarse sólo en una, en varias o en todas las zonas de reacción.

El catalizador, que cataliza selectivamente la oxidación de hidrógeno, se dispone preferentemente en los puntos, en los que imperan mayores presiones parciales de oxígeno que en otros puntos del reactor, particularmente cerca del punto de alimentación del gas conteniendo oxígeno. La alimentación de gas conteniendo oxígeno y/o conteniendo hidrógeno puede realizarse por uno o varios puntos del reactor.

En un modo de ejecución del procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo una alimentación intermedia de gas conteniendo oxígeno y de gas conteniendo hidrógeno antes de cada malla de un reactor de malla. En otro modo de ejecución del procedimiento conforme a la invención, la alimentación de gas conteniendo oxígeno y de gas conteniendo hidrógeno se lleva a cabo antes de cada malla excepto de la primera malla. En un modo de ejecución, detrás de cada punto de alimentación hay una capa de un catalizador de oxidación especial, seguida de una capa del catalizador de deshidrogenación. En otro modo de ejecución no hay ningún catalizador especial de oxidación. La temperatura de deshidrogenación asciende generalmente a de 400 a 1100°C, la presión en el último lecho de catalizador del reactor de malla, generalmente, de 0,2 a 5 bares, preferentemente de 1 a 3 bares. La carga (GHSV) vale generalmente de 500 a 2000 h^{-1} , en modo de operación a altas cargas también hasta 100 000 h^{-1} , preferentemente de 4000 a 16 000 h^{-1} .

ES 2 316 735 T3

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

5 Los catalizadores de deshidrogenación utilizados tienen generalmente un soporte y una masa activa. El soporte consiste además generalmente en un óxido resistente al calor u óxido mixto. Los catalizadores de deshidrogenación contienen preferentemente un óxido metálico, seleccionado del grupo compuesto por dióxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de lantano, óxido de cerio
10 y sus mezclas, como soporte. Las mezclas pueden ser mezclas físicas o también fases mixtas químicas como los óxidos mixtos de magnesio-aluminio o de zinc-aluminio. Son soportes preferentes el dióxido de zirconio y/o dióxido de silicio, de manera especialmente preferente las mezclas de dióxido de zirconio y dióxido de silicio.

15 La masa activa de los catalizadores de deshidrogenación contiene generalmente uno o varios elementos del subgrupo VIII, preferentemente platino y/o paladio, de manera especialmente preferente platino. Por otra parte, los catalizadores de deshidrogenación pueden presentar uno o varios elementos del grupo principal I. y/o II., preferentemente potasio y/o cesio. Los catalizadores de deshidrogenación pueden contener además uno o varios elementos del subgrupo III incluyendo los lantánidos y actínidos, preferentemente lantano y/o cerio. Finalmente, los catalizadores de deshidrogenación pueden presentar uno o varios elementos del grupo principal III y/o IV, preferentemente uno o varios
20 elementos del grupo compuesto por boro, galio, silicio, germanio, estaño y plomo, de manera especialmente preferente estaño.

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

Por ejemplo, se pueden emplear conforme a la invención todos los catalizadores de deshidrogenación, mostrados en la 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
30 117 146, DE-A 199 37 106, DE-A 199 37 105 y DE-A 199 37 107. Son catalizadores especialmente preferentes para las variantes anteriormente descritas de la deshidrogenación autotérmica del n-butano los catalizadores conformes a los ejemplos 1, 2, 3 y 4 de la DE-A 199 37 107.

La deshidrogenación del n-butano se efectúa preferentemente en presencia de vapor de agua. El vapor de agua añadido sirve como portador térmico y ayuda a la gasificación de los depósitos orgánicos sobre los catalizadores, por
35 lo que actúa contra la calcinación de los catalizadores y eleva la vida útil de los catalizadores. Las incrustaciones orgánicas se transforman además en monóxido de carbono, dióxido de carbono y, si fuera necesario, agua.

El catalizador de deshidrogenación puede regenerarse de manera conocida. Así puede añadirse vapor de agua a la mezcla de gases de reacción o, de vez en cuando, conducirse un gas conteniendo oxígeno a mayor temperatura a
40 través de la carga de catalizador y quemar el carbono separado. Mediante la dilución con vapor de agua, el equilibrio se desplaza hacia los productos de la deshidrogenación. Si fuera necesario, el catalizador se reducirá tras la regeneración con un gas conteniendo hidrógeno.

En la deshidrogenación catalítica no-oxidativa del n-butano se obtiene una mezcla gaseosa, que, además de butadieno 1-buteno, 2-buteno y n-butano no reaccionado, contiene productos secundarios. Son productos secundarios habituales: hidrógeno, vapor de agua, nitrógeno, CO y CO₂, metano, etano, eteno, propano y propeno. La composición de la mezcla gaseosa que abandona la primera zona de deshidrogenación puede variar fuertemente en función del modo de operación de la deshidrogenación. Así, en una ejecución de la deshidrogenación autotérmica preferente con alimentación de oxígeno e hidrógeno adicional, la mezcla gaseosa de productos presenta un contenido comparativa-
50 mente alto en vapor de agua y óxidos de carbono. En los modos de operación sin alimentación de oxígeno, la mezcla gaseosa de productos de la deshidrogenación no-oxidativa presenta un contenido comparativamente alto en hidrógeno.

La corriente de gas de producto de la deshidrogenación autotérmica no-oxidativa del n-butano contiene de manera típica del 0,1 al 15% en volumen de butadieno, del 1 al 15% en volumen de 1-buteno, del 1 al 25% en volumen de 2-buteno (cis/trans-2-buteno), del 20 al 70% en volumen n-butano, del 1 al 70% en volumen de vapor de agua, del 0 al
55 10% en volumen de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), del 0,1 al 40% en volumen de hidrógeno, del 0 al 70% en volumen de nitrógeno y del 0 al 5% en volumen de óxidos de carbono.

En un modo de ejecución preferente, a la deshidrogenación catalítica no oxidativa se le conecta, conforme a la
60 invención, aguas abajo una deshidrogenación oxidativa.

La deshidrogenación de n-butano a butadieno comprende, conforme a este modo de ejecución preferente, los pasos

(B1) Alimentación de la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano a una primera zona de deshidrogenación y deshidrogenación catalítica no oxidativa de n-butano a 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno, obteniéndose una corriente gaseosa de productos conteniendo n-butano, 1-buteno, 2-buteno, si fuera necesario, butadieno y, si fuera necesario, componentes secundarios,

ES 2 316 735 T3

(B2) Alimentación de la corriente gaseosa de productos conteniendo butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, componentes secundarios a una segunda zona de deshidrogenación y deshidrogenación oxidativa de 1-buteno y 2-buteno a butadieno, obteniéndose una corriente gaseosa de productos conteniendo butadieno, n-butano, vapor de agua y, si fuera necesario, componentes secundarios.

5

La deshidrogenación catalítica no-oxidativa (B1) de n-butano a 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno se efectúa preferentemente, tal y como se ha descrito anteriormente, como deshidrogenación autotérmica.

La oxideshidrogenación (B2) puede efectuarse, en principio, en todos los tipos de reactor y modos de operación conocidos gracias al estado de la técnica, como por ejemplo, en lecho fluidizado, en horno de mallas, en reactor tubular o de haz de tubos de lecho fijo. Este último se emplea preferentemente en el procedimiento conforme a la invención. Para la ejecución de la deshidrogenación oxidativa se necesita una mezcla gaseosa, que tenga una razón molar oxígeno : n-butenos de al menos 0,5. Preferentemente se opera a una razón oxígeno : n-butenos de 0,55 a 50. Para el ajuste de este valor se mezcla generalmente la mezcla gaseosa de productos procedente de la deshidrogenación catalítica no oxidativa con oxígeno o un gas conteniendo oxígeno, por ejemplo, aire. La mezcla gaseosa conteniendo oxígeno obtenida se alimenta entonces a la oxideshidrogenación.

15

Los catalizadores especialmente apropiados para la deshidrogenación oxidativa (oxideshidrogenación) se basan generalmente en un sistema óxido multimetálico conteniendo Mo-Bi-O, que contenga, por lo general, adicionalmente hierro. El sistema catalizador contiene generalmente incluso otros componentes adicionales del grupo 1° al 15° del sistema periódico, como por ejemplo, potasio, magnesio, zirconio, cromo, níquel, cobalto, cadmio, estaño, plomo, germanio, lantano, manganeso, wolframio, fósforo, cerio, aluminio o silicio.

20

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

25

La estequiometría de la masa activa de una multitud de catalizadores de óxido multimetálico apropiados para la oxideshidrogenación de los n-butenos a 1,3-butadieno se puede resumir bajo la Fórmula general (I)

30



en la que las variables tienen el siguiente significado:

35

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

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

40

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

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

d = de 0 a 10;

45

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

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

50

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

x = un número, determinado por la valencia y frecuencia de los elementos diferentes del oxígeno en (I).

Preferentemente se introduce un sistema óxido multimetálico conteniendo Mo-Bi-Fe-O en el procedimiento conforme a la invención para la oxideshidrogenación, prefiriéndose especialmente un sistema óxido multimetálico conteniendo Mo-Bi-Fe-Cr-O o Mo-Bi-Fe-Zr-O. Los sistemas preferentes se describen, por ejemplo, en la US 4,547,615 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{ZrCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$ y $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_{0,1}\text{Ni}_8\text{AlCr}_3\text{K}_{0,2}\text{O}_x$), US 4,424,141 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x + \text{SiO}_2$), DE-A 25 30 959 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cr}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{13,75}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Ge}_{0,5}\text{K}_{0,8}\text{O}_x$, $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$ y $\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{La}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), US 3,911,039 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Sn}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$), DE-A 25 30 959 y DE-A 24 47 825 ($\text{Mo}_{12}\text{BiFe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{W}_{0,5}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$). La elaboración y caracterización de los catalizadores citados se describen detalladamente en los documentos citados, a los que se hace referencia expresa.

60

El catalizador para la oxideshidrogenación se emplea generalmente como cuerpos moldeados con un tamaño medio de más de 2 mm. Debido a la pérdida de presión a considerar durante la ejecución del procedimiento, los cuerpos moldeados menores son generalmente inapropiados. Como cuerpos moldeados apropiados han de citarse, por ejemplo, pastillas, cilindros huecos, anillos, esferas, cordones, ruedas de coche o extrusionados. Las formas particulares, como por ejemplo, "trilóbulos" y "triestrellas" (véase la EP-A-0 593 646) o cuerpos moldeados con al menos una entalladura en la cara externa (véase la US 5,168,090) son asimismo posibles.

65

ES 2 316 735 T3

El catalizador utilizado puede emplearse generalmente como el llamado catalizador macizo. En este caso todo el cuerpo moldeado de catalizador consiste en la masa activa, incluyendo auxiliares eventuales, como quizás grafito o formador de poros, así como otros componentes. Se ha verificado como particularmente favorable, emplear los catalizadores conteniendo Mo-Bi-Fe-O utilizados preferentemente para la oxideshidrogenación de los n-butenos a butadieno como catalizador macizo. Resulta además posible aplicar las masas activas de los catalizadores sobre un soporte, por ejemplo, un cuerpo moldeado oxidico inorgánico. Estos catalizadores se designan generalmente como catalizadores de cáscara.

La oxideshidrogenación de los n-butenos a butadieno se efectúa generalmente a una temperatura de 220 a 490°C, preferentemente de 250 a 450°C. a partir de las consideraciones prácticas se selecciona una presión inicial del reactor, que baste para superar las resistencias al flujo existentes en la instalación y el siguiente procesamiento. Esta presión inicial del reactor se encuentra generalmente entre 0,005 y 1 MPa de sobrepresión, preferentemente de 0,01 a 0,5 MPa de sobrepresión. Naturalmente, la presión del gas empleada en la zona inicial del reactor desciende considerablemente a lo largo de toda la carga de catalizador y porciones inertes.

Mediante el acoplamiento de la deshidrogenación catalítica no-oxidativa, preferentemente autotérmica, con la deshidrogenación oxidativa de los n-butenos formados se alcanza una producción mucho mayor de butadieno, relativa al n-butano empleado. La deshidrogenación no-oxidativa puede efectuarse además con más cuidado. Con una deshidrogenación exclusivamente no-oxidativa sólo podrían obtenerse producciones comparables de butadieno al precio de una selectividad claramente menor.

La corriente gaseosa de producto que abandona la deshidrogenación oxidativa contiene, además de butadieno y n-butano no transformado, vapor de agua. Generalmente contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno, si fuera necesario, hidrógeno, así como hidrocarburos conteniendo oxígeno (oxigenatos), como componentes secundarios. Generalmente sólo contiene bajos porcentajes de 1-buteno y 2-buteno.

La corriente gaseosa de productos que abandona la deshidrogenación oxidativa puede contener, por ejemplo, del 1 al 20% en volumen de butadieno, del 0 al 5% en volumen de 1-buteno, del 0 al 1% en volumen de 2-buteno, del 0 al 50% en volumen de n-butano, del 2 al 50% en volumen de vapor de agua, del 0 al 5% en volumen de hidrocarburos de bajo punto de ebullición (metano, etano, eteno, propano y propeno), del 0 al 20% en volumen de hidrógeno, del 0 al 90% en volumen de nitrógeno, del 0 al 5% en volumen de óxidos de carbono y del 0 al 3% en volumen de oxigenatos.

Tras abandonar la(s) etapa(s) de deshidrogenación se enfría la mezcla gaseosa caliente, cuya temperatura asciende, durante la ejecución exclusiva de la deshidrogenación autotérmica, generalmente a de 500 a 650°C y, durante la ejecución de la deshidrogenación autotérmica con deshidrogenación oxidativa conectada aguas abajo, generalmente a de 220 a 490°C, habitualmente con agua. Se separan además por condensación el vapor de agua y, si fuera necesario, los componentes secundarios orgánicos de alto punto de ebullición. Los componentes secundarios de bajo punto de ebullición como hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno, contenidos en la mezcla gaseosa de deshidrogenación, junto al butadieno, n-butano y, si fuera necesario, 1-buteno y 2-buteno, se separan habitualmente antes de la dimerización del butadieno de los hidrocarburos C₄-.

La separación de los productos secundarios de bajo punto de ebullición puede realizarse por el procedimiento de rectificación.

La separación de los componentes secundarios de bajo punto de ebullición puede realizarse también en un ciclo de absorción/desorción por medio de un absorbente de alto punto de ebullición. De este modo se separan esencialmente todos los componentes secundarios de bajo punto de ebullición (nitrógeno, argón, hidrógeno, metano, etano, eteno propano, propeno, óxidos de carbono, oxígeno) de la corriente gaseosa de productos de la deshidrogenación del n-butano.

A tal efecto, en una etapa de absorción, se absorben los hidrocarburos C₄- en un medio absorbente inerte, obteniéndose absorbentes cargados con hidrocarburos C₄- y un gas de escape conteniendo los restantes componentes secundarios. En una etapa de desorción se liberan de nuevo los hidrocarburos C₄- y las trazas de componentes secundarios del medio absorbente.

Los medios absorbentes inertes empleados en la etapa de absorción son, generalmente, disolventes apolares de alto punto de ebullición, en los que la mezcla hidrocarbonada a separar tiene una solubilidad claramente mayor que los demás componentes de la mezcla gaseosa de productos a separar. La absorción puede realizarse mediante simple paso de la corriente gaseosa de productos a través del medio absorbente. Sin embargo, también puede realizarse en columnas o en absorbedores rotatorios. Puede operarse además en corrientes paralelas, contracorriente o corrientes cruzadas. Son columnas de absorción apropiadas, por ejemplo, las columnas de platos con platos de campana, centrífugos y/o de tamiz, columnas con empaquetamientos estructurados, por ejemplo, empaquetamientos de placas con una superficie específica de 100 a 1000 m²/m³ como Mellapak® 250 Y, y columnas de cuerpos de relleno. Sin embargo, entran también en consideración las torres de goteo y de rociado, los absorbedores de bloques de grafito, absorbedores superficiales como los absorbedores de capa gruesa y de capa fina, así como las columnas rotatorias, torres de lavado de platos, torres de lavado de velo cruzado y torres de lavado rotativas.

ES 2 316 735 T3

Los medios absorbentes apropiados son disolventes orgánicos comparativamente apolares, por ejemplo, alquenos alifáticos C₈- a C₁₈-, o hidrocarburos aromáticos como las fracciones centrales del aceite de la destilación de la parafina, o éteres con grupos voluminosos, o mezclas de estos disolventes, pudiendo añadirse a estos un disolvente polar como 1,2-dimetilftalato. Son medios absorbentes apropiados, además, los ésteres del ácido benzoico y ácido ftálico con alcanos C₁-C₈- lineales, como el n-butiléster del ácido benzoico, metiléster del ácido benzoico, etiléster del ácido benzoico, dimetiléster del ácido ftálico, dietiléster del ácido ftálico, así como los llamados aceites térmicos, como bifenil y difeniléter, sus derivados clorados, así como los triarilalquenos. Un medio absorbente apropiado es una mezcla de bifenil y difeniléter, preferentemente en la composición azeotrópica, por ejemplo, el Diphil[®] comercializado. Esta mezcla de disolventes contiene con frecuencia dimetilftalato en una cantidad del 0,1 al 25% en peso. Son medios absorbentes apropiados además los octanos, nonanos, decanos, undecanos, dodecanos, tridecanos, tetradecanos, pentadecanos, hexadecanos, heptadecanos y octadecanos o fracciones obtenidas de corrientes de refinera, que contengan los alcanos lineales citados como componentes principales.

Para la desorción se calienta el medio absorbente cargado y/o se expande a una menor presión. Alternativamente, la desorción puede también realizarse mediante depuración o en una combinación de expansión, calentamiento y depuración en uno o varios pasos procedimentales. El medio absorbente regenerado en la etapa de desorción se realimenta a la etapa de absorción.

De la corriente remanente conteniendo los hidrocarburos C₄- pueden separarse los oxigenatos en otra etapa de separación, diseñada asimismo como ciclo de absorción/desorción o como rectificación. Los oxigenatos son, por ejemplo, furano y anhídrido maleico.

La corriente remanente, consistente esencialmente en butadieno, n-butano, 1-buteno y 2-buteno se alimenta a la dimerización.

En una parte posterior del procedimiento (C) se dimeriza butadieno catalíticamente a 4-vinilciclohexeno.

La dimerización del butadieno puede efectuarse en fase líquida sobre un catalizador conteniendo cobre. Son catalizadores de dimerización apropiados los aluminosilicatos impregnados con iones Cu(I), por ejemplo, zeolitas impregnadas con iones Cu(I) como faujasita, mordenita, zeolita L, zeolita omega y zeolita beta, tal y como se describen en la US 5,196,621. Son también soportes apropiados los minerales arcillosos como montmorillonita y mezclas amorfas no-zeolíticas de óxido de aluminio/dióxido de silicio, dióxido de silicio u óxido de aluminio.

La dimerización del butadieno puede efectuarse en todos los aparatos habituales de reacción en modo de operación de lecho fijo o de suspensión, por ejemplo, en reactores tubulares, reactores químicos continuos o cascadas de reactores químicos. La temperatura de reacción asciende típicamente a de 70 a 170°C, preferentemente de 100 a 130°C, la presión de reacción de 7 a 70 bar, preferentemente de 20 a 35 bar.

Durante la dimerización del butadieno se forma 4-vinilciclohexeno con alta selectividad. El 1-buteno y 2-buteno, pero también, si fuera necesario, el propeno existente en trazas, no reaccionan generalmente en las condiciones de reacción, ya que no cuentan con ningún doble enlace activado para la reacción de Diels-Alder.

La dimerización del butadieno puede efectuarse también, tal y como se describe en la EP-A 0 397 266, en fase líquida en un disolvente apropiado con nitrosilcloruro de hierro, de cobalto o níquel en presencia de monóxido de carbono y estaño, zinc, manganeso y/o magnesio. Son disolventes apropiados, por ejemplo, dialquiléter de etilenglicol o de dietilenglicol, tetrahidrofurano o acetonitrilo. La temperatura de reacción asciende generalmente a de 20 a 175°C, la presión de reacción de 1 a 70 bar. El vinilciclohexeno formado puede separarse, a continuación, del disolvente por destilación.

En otra parte del procedimiento (D) se separa el 4-vinilciclohexeno de la corriente de descarga de la dimerización del butadieno. La separación puede realizarse en una columna de rectificación habitual. Además, generalmente se obtiene una corriente de 4-vinilciclohexeno bruto, que puede contener productos secundarios C₈- en bajas concentraciones, y una corriente C₄-, conteniendo n-butano, 1-buteno, 2-buteno y butadieno no transformado. La corriente C₄- puede realimentarse a la deshidrogenación del n-butano.

El 4-vinilciclohexeno obtenido puede deshidrogenarse, si fuera necesario, tras una purificación previa, finalmente para dar etilbenzol o, por el contrario, óxidoshidrogenarse en presencia de oxígeno para dar estírol.

Es, por tanto, también objeto de la presente invención un procedimiento de elaboración de etilbenzol o estírol con los pasos (A), (B), (C) y (D), tal y como se han descrito anteriormente, y el paso adicional

(E) Alimentación de 4-vinilciclohexeno a otra zona de deshidrogenación y deshidrogenación catalítica para dar etilbenzol u oxideshidrogenación en presencia de oxígeno para dar estírol.

La deshidrogenación de 4-vinilciclohexeno a etilbenzol puede realizarse, tal y como se describe en la WO 94/01385, en la fase gaseosa sobre óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de calcio, óxido de estroncio u óxido de bario como catalizador. La deshidrogenación puede llevarse a cabo en un gran número de reactores apropiados, como los continuos reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado. La temperatura de reacción asciende generalmente a de 400 a 625°C,

ES 2 316 735 T3

preferentemente de 450 a 600°C, la presión de reacción asciende generalmente a de 1 a 25 bar, preferentemente de 1 a 10 bar.

5 La deshidrogenación de 4-vinilciclohexeno a etilbenzol puede efectuarse también, tal y como se describe en la US 3,903,185, a una temperatura de 350 a 450°C y una presión de 2,5 a 30 bar en presencia de hidrógeno sobre un catalizador, que contenga uno o varios elementos del subgrupo VI a VIII o sus óxidos sobre un soporte de óxido de aluminio. Son catalizadores preferentes renio, paladio y/o platino sobre óxido de aluminio y óxido de cobalto/óxido de molibdeno sobre óxido de aluminio.

10 La deshidrogenación de 4-vinilciclohexeno a etilbenzol puede llevarse además a cabo, tal y como se describe en la US 4,029,715, a 400°C y presión atmosférica en presencia de un gas inerte como vapor de agua o nitrógeno sobre molibdato de cobalto/óxido de potasio sobre óxido de aluminio como catalizador.

15 La deshidrogenación de 4-vinilciclohexeno a etilbenzol puede realizarse además en la fase gaseosa a presión atmosférica y temperaturas en torno a los 300°C en paladio sobre óxido de magnesio como catalizador.

Durante la deshidrogenación se obtiene un etilbenzol bruto, que puede contener 4-vinilciclohexano no transformado y etilciclohexano como componentes secundarios, como subproducto.

20 El 4-vinilciclohexeno formado durante la dimerización del butadieno puede deshidrogenarse también directamente a estirolo en presencia de oxígeno. Los procedimientos apropiados se describen, por ejemplo, en la US 3,502,736 y en la DE-A 2 612 082.

25 En una variación del procedimiento descrito anteriormente, la deshidrogenación de 4-vinilciclohexeno a estirolo se efectúa en conjunto con la deshidrogenación del n-butano. Para ello se suprime también la separación de 4-vinilciclohexeno de la corriente de productos de la dimerización.

Este procedimiento comprende, por tanto, los pasos

- 30 (A) Preparación, disposición de una corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano,
- (B') Alimentación de la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano y de una corriente gaseosa conteniendo 4-vinilciclohexeno a una zona de deshidrogenación y deshidrogenación conjunta en presencia de oxígeno de n-butano y 4-vinilciclohexeno, obteniéndose una corriente de productos conteniendo estirolo, butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, si fuera necesario, etilbenzol y otros componentes secundarios,
- 35 (C') Separación de estirolo y, si fuera necesario, etilbenzol y otros componentes secundarios de alto punto de ebullición de la corriente de productos de la deshidrogenación,
- 40 (D') Alimentación de la corriente conteniendo butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno a una zona de dimerización y dimerización catalítica de butadieno, obteniéndose una corriente de productos conteniendo 4-vinilciclohexeno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno no transformado,
- 45 (E') Obtención de la corriente gaseosa conteniendo 4-vinilciclohexeno a partir de la corriente de productos de la dimerización y alimentación en la zona de deshidrogenación.

Otros componentes secundarios de alto punto de ebullición, que pueden formarse durante la deshidrogenación y se separan conjuntamente con estirolo y, si fuera necesario, etilbenzol, son los xiloles, toluol y benceno.

50 Para la deshidrogenación conjunta de n-butano y 4-vinilciclohexeno en presencia de oxígeno resultan apropiados aquellos catalizadores de deshidrogenación descritos anteriormente, que contengan un metal noble del subgrupo VIII, preferentemente platino y/o paladio, sobre un soporte. Adicionalmente, los catalizadores de deshidrogenación pueden tener uno o varios elementos del grupo principal I y/o II, preferentemente potasio y/o cesio, uno o varios elementos del subgrupo III, incluidos los lantánidos y actínidos, preferentemente lantano y/o cerio, uno o varios elementos del grupo principal III y/o IV, preferentemente boro, galio, silicio, germanio, estaño y plomo, de manera especialmente preferente estaño.

55

Los modos de ejecución preferentes de los procedimientos conformes a la invención se describen más a fondo en lo que sigue con referencia a los diseños.

60 La Figura 1 muestra el diagrama de flujos del proceso de un modo de ejecución preferente del procedimiento conforme a la invención. Una corriente de operación 1 de gas licuado del petróleo (LPG), consistente esencialmente en propano, n-butano e isobutano, se alimenta a una columna de rectificación 2 y se descompone en una corriente 3 esencialmente de propano y, si fuera necesario, metano y etano y una corriente 4 de esencialmente n-butano e isobutano. En la columna de rectificación 5 se descompone la mezcla de butanos en isobutano 6 y n-butano 9, isomerizándose el isobutano en el reactor de isomerización 7 para dar una mezcla de n-butano/isobutano 8, que se realimenta a la columna de rectificación 5. El n-butano se alimenta como corriente gaseosa de alimentación 9 al reactor de deshidrogenación 11, que opera preferentemente en condiciones autotérmicas con alimentación de oxígeno o aire como co-

65

ES 2 316 735 T3

alimentación 10. La corriente gaseosa de productos 12 que abandona el reactor de deshidrogenación, que contiene, además de butadieno, 1-buteno, 2-buteno y n-butano no transformado, productos secundarios como hidrógeno, óxidos de carbono, nitrógeno, vapor de agua, metano, etano, eteno, propano y/o propeno, se enfría tras el preenfriamiento en intercambiadores de calor en la unidad de enfriamiento y condensación 13, por ejemplo, un lecho fluidizado de agua o un condensador de película descendente, hasta que se separen el agua y subproductos orgánicos de alto punto de ebullición por condensación, que se extraen del procedimiento como corriente 14. Los componentes del gas producto no separados por condensación se alimentan como corriente 15 a la etapa de separación 16, en la que se verifica una separación de los productos de bajo punto de ebullición y componentes secundarios no condensables 17 (uno o preferentemente varios componentes del grupo hidrógeno, óxidos de carbono, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno). La etapa de separación 16 puede ejecutarse como columna de rectificación o como unidad de absorción/desorción. La corriente 18 que contiene los productos C₄- de la deshidrogenación y n-butano no transformado se alimenta al reactor de dimerización 19, que puede ser mono- o multietapa. La corriente de productos 20 que abandona el reactor de dimerización se descompone en la columna de rectificación 21 en una corriente 22 de 4-vinilciclohexeno bruto 22 y una corriente 23 conteniendo n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno no transformado. Esta se realimenta al reactor de deshidrogenación 11. Opcionalmente puede separarse una corriente parcial 24, que puede emplearse en el procedimiento basado en buteno como la representación de anhídrido maleico, la oxo-síntesis, la dimerización, trimerización y metátesis del buteno.

La Figura 2 muestra el diagrama de flujos del proceso de otro modo de ejecución preferente del procedimiento conforme a la invención. Este procedimiento se distingue del procedimiento representado en la Figura 1 esencialmente gracias a que a la dimerización del butadieno le sigue la deshidrogenación del 4-vinilciclohexeno formado. La corriente 22 de 4-vinilciclohexeno bruto obtenido en la columna de rectificación 21 se somete opcionalmente en la columna de rectificación 25 a otra purificación, separándose una corriente de los productos de alto punto de ebullición 26. La corriente 27 de 4-vinilciclohexeno purificado se alimenta al reactor de deshidrogenación 29, donde se verifica la deshidrogenación a etilbenzol en presencia de hidrógeno 35 y vapor de agua 28. Opcionalmente puede extraerse una corriente lateral 41 de 4-vinilciclohexeno y alimentarse a la oxidación catalítica a estirolo o a otra aplicación. La corriente de productos de la deshidrogenación del 4-vinilciclohexeno se enfría en la unidad de enfriamiento y condensación 31 con agua, obteniéndose una corriente 32 de fase acuosa y una corriente 33 de etilbenzol bruto. El hidrógeno formado en la deshidrogenación del 4-vinilciclohexeno, que puede estar enrarecido con CO, CO₂, metano, etano y nitrógeno ("hidrógeno de deshidrogenación"), puede realimentarse en parte como corriente parcial 35 al reactor de deshidrogenación 29 y en parte como corriente parcial 34 al reactor de deshidrogenación 11. Opcionalmente puede alimentarse una corriente parcial 36 de los productos C₄- separados en la etapa de separación 16 a otra etapa de separación 37 y descomponerse allí en una corriente 39 de 1-buteno, 2-buteno y n-butano y una corriente 38 de butadieno. De la corriente 38 puede alimentarse una corriente parcial 40 del butadieno a otra aplicación. La corriente 39 puede realimentarse, al menos parcialmente, al reactor de deshidrogenación, pudiendo alimentarse una corriente parcial 42 a otra aplicación.

La Figura 3 muestra el diagrama de flujos del proceso de otro modo de ejecución del procedimiento conforme a la invención. Este procedimiento se distingue del procedimiento representado en la Figura 1 esencialmente gracias a que la corriente de productos 20, compuesta por 4-vinilciclohexeno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno no transformado, que abandona el reactor de dimerización se alimenta al reactor de deshidrogenación 11, en el que se deshidrogenan conjuntamente n-butano a butadieno y 4-vinilciclohexeno a estirolo. Correspondientemente, en la unidad de enfriamiento y condensación 13 se separan vapor de agua y vapor de estirolo por condensación a partir de la mezcla gaseosa de productos 12 de la deshidrogenación, se alimenta como mezcla acuosa/orgánica 14 al separador de fases 21 y allí se descompone en una fase acuosa 22 y una fase orgánica 23 de estirolo bruto. Opcionalmente puede alimentarse una parte de la mezcla de productos obtenida en el reactor de dimerización 19 como corriente 24 a una columna de rectificación 25, donde puede separarse una corriente 26 de los hidrocarburos C₄- y alimentarse a otra aplicación. La corriente remanente 27 de 4-vinilciclohexeno se alimenta al reactor de deshidrogenación 11.

La Figura 4 muestra el diagrama de flujos del proceso de un modo de ejecución especialmente preferente del procedimiento conforme a la invención. Una corriente de operación 1 de gas licuado del petróleo (LPG), consistente esencialmente en propano, n-butano e isobutano y puede contener adicionalmente también metano, etano o pentanos, se alimenta a una columna de rectificación 2 y se descompone en una corriente 3 esencialmente de propano y, si fuera necesario, metano y etano y una corriente 4 de esencialmente n-butano e isobutano y, si fuera necesario, pentanos. En la columna de rectificación 5 se separan, si fuera necesario, los pentanos 6. La mezcla de butanos 7 se descompone en la columna de rectificación 8 en isobutano 9 y n-butano 12, isomerizándose el isobutano en el reactor de isomerización 10 para dar una mezcla de n-butano/isobutano 11, que se realimenta a la columna de rectificación 8. El n-butano se alimenta como corriente gaseosa de alimentación 12 a la primera etapa de deshidrogenación 14, en la que se verifica una deshidrogenación catalítica no-oxidativa de butano a 1-buteno, 2-buteno y butadieno. Esto se efectúa preferentemente en condiciones autotérmicas con alimentación de oxígeno o aire como co-alimentación 13. La primera etapa de deshidrogenación se efectúa preferentemente con retromezcla en el lecho fluidizado o con conducción del gas en círculo giratorio., por ejemplo, tal y como se describe en la patente alemana P 102 11 275.4 no publicada previamente. La corriente gaseosa de productos 15 que abandona la primera etapa de deshidrogenación, que contiene, además de butadieno, 1-buteno, 2-buteno y n-butano no transformado, vapor de agua y componentes secundarios como hidrógeno, óxidos de carbono, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y/o propeno, se alimenta a una segunda etapa de deshidrogenación 17, en la que se verifica una deshidrogenación oxidativa de 1-buteno y 2-buteno a butadieno con alimentación de oxígeno o aire como co-alimentación 16. La segunda etapa de deshidrogenación se efectúa preferentemente en un reactor de haz de tubos. La segunda etapa de deshidrogenación puede efectuarse también incluso en

ES 2 316 735 T3

más etapas, por ejemplo, en dos etapas. En la ejecución en dos etapas de la deshidrogenación oxidativa, la segunda etapa de deshidrogenación consiste en una primera etapa de deshidrogenación oxidativa 17 y una segunda etapa de deshidrogenación oxidativa 17a, alimentándose, en cada caso, aire u oxígeno como co-alimentación 16 y/o 16a. La corriente gaseosa de productos 18a que abandona la segunda etapa de deshidrogenación (en la ejecución monoetapa de la deshidrogenación oxidativa, la corriente gaseosa de productos 18) contiene, además de butadieno y n-butano no transformado, vapor de agua y componentes secundarios como hidrógeno, óxidos de carbono, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y/o propeno, si fuera necesario, pequeñas cantidades residuales de 1-buteno y 2-buteno y, si fuera necesario, oxígeno e hidrocarburos conteniendo oxígeno (oxigenatos). La corriente gaseosa de productos 18a se enfría, si fuera necesario, tras el preenfriamiento en intercambiadores de calor, en la unidad de enfriamiento y condensación 19, diseñada, por ejemplo, como lecho fluidizado de agua o como condensador de película descendente, hasta que se separen por condensación el agua y subproductos orgánicos de alto punto de ebullición como los hidrocarburos y oxigenatos de alto punto de ebullición, que se extraen del procedimiento como corriente 20. Los componentes del gas producto no separados por condensación se alimentan como corriente 21 a la etapa de separación 22, en la que se verifica una separación de los productos de bajo punto de ebullición y componentes secundarios no condensables 23 (si estuviéramos en la corriente gaseosa de productos 18: hidrógeno, óxidos de carbono, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano, propeno y oxígeno). La etapa de separación 22 puede ejecutarse como columna de rectificación o como unidad de absorción/desorción. La corriente 24 que contiene los productos C₄- de la deshidrogenación, n-butano no transformado y, si fuera necesario, oxigenatos como furano y anhídrido maleico, se alimenta opcionalmente a otra etapa de separación 25, que puede ejecutarse como columna de rectificación o como unidad de absorción/desorción. En la etapa de separación 25 se lleva a cabo una separación de los oxigenatos y, si fuera necesario, de las trazas remanentes de agua, que se extraen del procedimiento como corriente 26. La corriente 27 de butadieno y n-butano, que puede contener aún bajas proporciones de 1-buteno y 2-buteno, se alimenta al reactor de dimerización 28, que puede ser mono- o multietapa. La corriente de productos 29 que abandona el reactor de dimerización, que puede contener, además de n-butano y 4-vinilciclohexeno, incluso butadieno transformado y bajas proporciones de 1-buteno y 2-buteno, se descompone en la columna de rectificación 30 en una corriente 31 de 4-vinilciclohexeno y una corriente 32 conteniendo n-butano y, si fuera necesario, butadieno no transformado, 1-buteno y 2-buteno. La corriente 32 se realimenta a la etapa de deshidrogenación (autotérmica) 14. La corriente 31 de 4-vinilciclohexeno bruto obtenida en la columna de rectificación 30 se somete opcionalmente a otra purificación en la columna de rectificación 33, separándose una corriente 34 de productos de alto punto de ebullición. La corriente 35 de 4-vinilciclohexeno purificado se alimenta al reactor de deshidrogenación 37, donde se verifica la deshidrogenación a etilbenzol en presencia de hidrógeno 35 y con alimentación de vapor de agua 36. Opcionalmente puede alimentarse hidrógeno 42. Opcionalmente puede extraerse una corriente lateral 49 de 4-vinilciclohexano y alimentarse a la oxidación catalítica para dar estirolo o a otra aplicación. La corriente de productos 38 de la deshidrogenación del 4-vinilciclohexeno se enfría con agua en la unidad de enfriamiento y condensación 39, obteniéndose una corriente 41 de fase acuosa y una corriente 40 de etilbenzol bruto. El hidrógeno formado en la deshidrogenación del 4-vinilciclohexeno, que puede estar enrarecido con CO, CO₂, metano, etano y nitrógeno ("hidrógeno de deshidrogenación"), puede realimentarse en parte como corriente parcial 42 a la etapa de deshidrogenación (autotérmica) 14 y en parte como corriente parcial 43 al reactor de deshidrogenación 37. Opcionalmente puede alimentarse una corriente parcial 44 de los productos C₄- separados en la etapa de separación 25 a otra etapa de separación 45, por ejemplo, a un lavado de butadieno (tal y como se describe en Weissermehl/Arpe, Química Orgánica Industrial, 5ª Ed. 1998, pág.120/121) y descomponerse allí en una corriente 47 de n-butano y, si fuera necesario, 1-buteno y 2-buteno y una corriente 46 de butadieno. De la corriente 46 de butadieno puede separarse una corriente parcial 48 y alimentarse a otra aplicación, mientras que la corriente residual se alimenta al reactor de dimerización 28.

45

50

55

60

65

ES 2 316 735 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de 4-vinilciclohexeno con los pasos

- 5 (A) Preparación, disposición de una corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano,
- 10 (B) Alimentación de la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano a al menos una zona de deshidrogenación y deshidrogenación de n-butano a butadieno, obteniéndose una corriente de productos comprendiendo butadieno, n-butano, si fuera necesario, 1-buteno y 2-buteno y, si fuera necesario, vapor de agua y otros componentes secundarios,
- 15 (C) Alimentación de la corriente de productos de la deshidrogenación, si fuera necesario, tras la separación del vapor de agua y los componentes secundarios, a una zona de dimerización y dimerización catalítica de butadieno, obteniéndose una corriente de productos conteniendo 4-vinilciclohexeno, n-butano y, si fuera necesario, 1-buteno, 2-buteno y butadieno no transformado,
- 20 (D) Separación del 4-vinilciclohexeno de la corriente de productos de la dimerización y recirculación de n-butano y, si fuera necesario, 1-buteno, 2-buteno y butadieno no transformado en la zona de deshidrogenación.

2. Procedimiento conforme a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la preparación, disposición de la corriente de alimentación de deshidrogenación conteniendo n-butano comprende los pasos

- 25 (A1) Preparación, disposición de una corriente de gas licuado del petróleo (LPG),
- (A2) Separación del propano y, si fuera necesario, metano, etano y pentanos de la corriente de LPG, obteniéndose una corriente conteniendo butanos,
- 30 (A3) Separación del isobutano de la corriente conteniendo butanos, obteniéndose la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano, y, si fuera necesario, isomerización del isobutano separado para dar una mezcla de n-butano/isobutano y recirculación de la mezcla de n-butano/isobutano en la separación del isobutano.

35 3. Procedimiento conforme a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la deshidrogenación de n-butano a butadieno se efectúa como deshidrogenación catalítica autotérmica.

4. Procedimiento conforme a la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la deshidrogenación de n-butano a butadieno comprende los pasos

- 40 (B1) Alimentación de la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano a una primera zona de deshidrogenación y deshidrogenación catalítica no oxidativa de n-butano a 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno, obteniéndose una corriente gaseosa de productos conteniendo butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, componentes secundarios,
- 45 (B2) Alimentación de la corriente gaseosa de productos conteniendo butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, componentes secundarios a una segunda zona de deshidrogenación y deshidrogenación oxidativa de 1-buteno y 2-buteno a butadieno, obteniéndose una corriente gaseosa de productos conteniendo butadieno, n-butano, vapor de agua y, si fuera necesario, componentes secundarios.

50 5. Procedimiento conforme a la Reivindicación 4, **caracterizado** porque la deshidrogenación catalítica no oxidativa de n-butano a 1-buteno, 2-buteno y butadieno se efectúa como deshidrogenación autotérmica.

55 6. Procedimiento conforme a al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque antes de la dimerización se efectúa una separación de vapor de agua y de componentes secundarios, seleccionados del grupo compuesto por hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, metano, etano, eteno, propano y propeno, de la corriente de productos de la deshidrogenación.

60 7. Procedimiento de elaboración de etilbencol o estírol con los pasos (A), (B), (C) y (D), tal y como se define en una de las Reivindicaciones 1 a 6 se define, y el paso adicional

- (E) alimentación de 4-vinilciclohexeno a otra zona de deshidrogenación y deshidrogenación catalítica a etilbencol o deshidrogenación oxidativa en presencia de oxígeno para dar estírol.

65 8. Procedimiento de elaboración de estírol con los pasos

- (A) Preparación, disposición de una corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano,

ES 2 316 735 T3

(B') Alimentación de la corriente gaseosa de alimentación conteniendo n-butano y de una corriente gaseosa conteniendo 4-vinilciclohexeno a una zona de deshidrogenación y deshidrogenación conjunta en presencia de oxígeno de n-butano y 4-vinilciclohexeno, obteniéndose una corriente de productos conteniendo estirolo, butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, si fuera necesario, etilbenzol y otros componentes secundarios,

5

(C') Separación de estirolo y, si fuera necesario, etilbenzol y otros componentes secundarios de alto punto de ebullición de la corriente de productos de la deshidrogenación,

10

(D') Alimentación de la corriente conteniendo butadieno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno a una zona de dimerización y dimerización catalítica de butadieno, obteniéndose una corriente de productos conteniendo 4-vinilciclohexeno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno y, si fuera necesario, butadieno no transformado,

(E') Obtención de la corriente gaseosa conteniendo 4-vinilciclohexeno a partir de la corriente de productos de la dimerización y alimentación en la zona de deshidrogenación.

15

9. Procedimiento conforme a la Reivindicación 8, **caracterizado** porque la deshidrogenación conjunta de n-butano y 4-vinilciclohexeno se efectúa en presencia de un catalizador de deshidrogenación, que contenga un metal noble del subgrupo VIII y adicionalmente, si fuera necesario, uno o varios elementos del grupo principal I y/o II, uno o varios elementos del subgrupo III incluidos los lantánidos y actínidos, uno o varios elementos del grupo principal III y/o IV, sobre un soporte.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

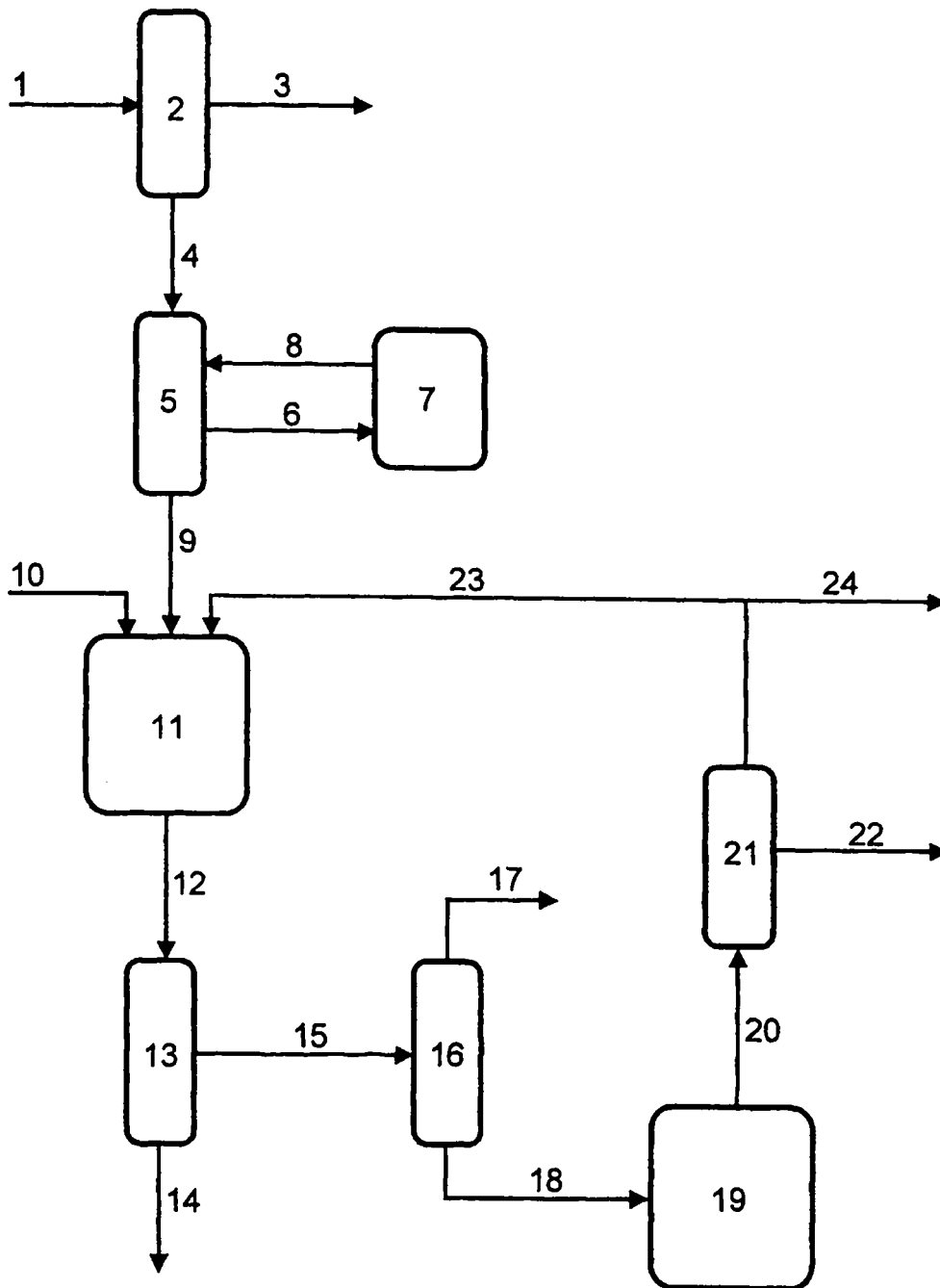


FIG.2

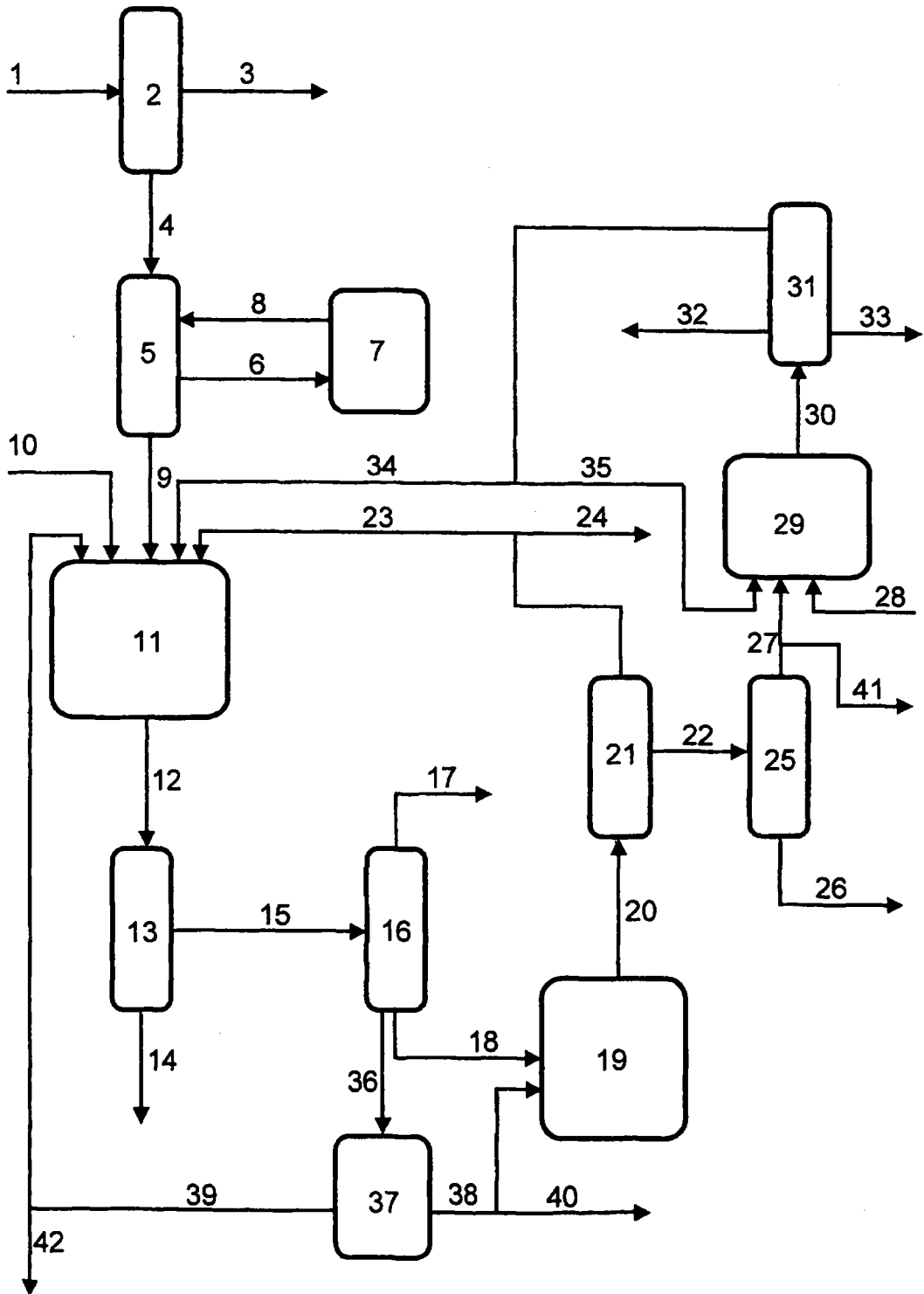


FIG.3

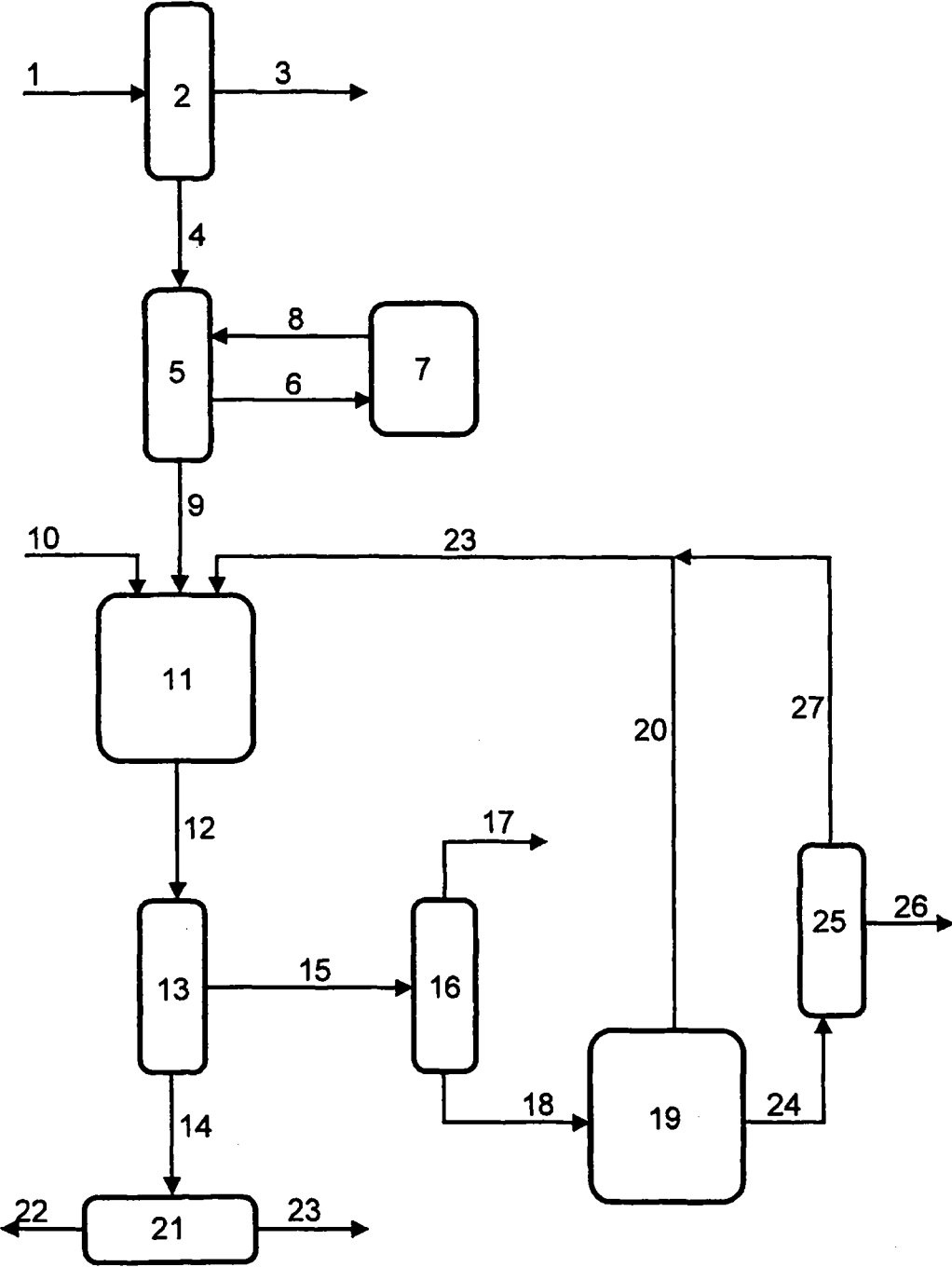


FIG.4

