

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 349**

51 Int. Cl.:
C07C 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09780790 .3**
96 Fecha de presentación: **17.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318337**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Procedimiento para la obtención industrial de propeno**

30 Prioridad:
21.07.2008 EP 08160796

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
SCHUBERT, Markus;
RICHTER, Ingo;
MÜLLER, Ulrich;
POPLOW, Frank;
DOLAN, William y
KIENER, Christoph

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 387 349 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 industrial de propeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención industrial de propeno a partir de una corriente de gas que contiene al menos propeno y propano así como al uso de un material estructural organometálico poroso para el enriquecimiento en propeno.

El propeno representa un producto de valor importante, que, por ejemplo, sirve como producto de partida para la producción de polipropeno.

10 El propeno, así como sus olefinas homólogas, aparece en el gas natural o petróleo sólo en cantidades muy pequeñas. Por tanto su obtención directa mediante aislamiento a partir de fuentes naturales no es importante desde el punto de vista económico.

15 Sin embargo, existen un gran número de procedimientos a escala industrial, en los que en primer lugar se genera una mezcla en particular de propano y propeno, por ejemplo, deshidrogenación de propano, craqueo FCC o con vapor, MTO (metanol a olefina) etc. Por tanto en todos los procedimientos se requiere la separación del propeno de la mezcla de producto de hidrocarburo. Esto también afecta a la obtención de propeno mediante metátesis olefínica. Dado el caso deben anteponerse a esta separación varias etapas de depuración.

Una posibilidad de separación consiste en una destilación, que sin embargo en particular debido a los puntos de ebullición similares del propano y propeno (según el atlas térmico VDI 5,7 K a 1 bar; 6,1 K a 5 bar) y a los altos requisitos de pureza para el propeno necesita un gran número de platos teóricos y tiene una configuración correspondientemente compleja y cara.

20 La adsorción representa un procedimiento superior a la destilación para la separación y obtención de propeno.

Los medios de adsorción clásicos para la obtención industrial de propeno a partir de mezclas de gases, que además de propeno contienen otros hidrocarburos, en particular propano, son las zeolitas.

25 Los procedimientos a base de zeolita de este tipo se describen por F. A. Da Silva *et al.*, Int. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 5758 - 5774; F. A. Da Silva *et al.*, AIChE Journal 47 (2001), 341 - 357 y C.A. Grande *et al.*, Int. Eng. Chem. Res. 44 (2005), 8815 - 8829.

En los documentos WO-A 2007/113118 y WO-A 2007/113085 se describe asimismo un procedimiento para la obtención industrial de propeno con ayuda de materiales estructurales organometálicos, retirándose en este caso sin embargo (tal como habitualmente) propeno de la corriente de gas mediante adsorción.

30 A pesar de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica para la obtención industrial de propeno existe todavía la necesidad de un procedimiento alternativo.

Por tanto, un objetivo de la presente invención se basa en poner a disposición un procedimiento de este tipo.

El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la obtención industrial de propeno a partir de una corriente de gas que contiene al menos propeno y propano, conteniendo la etapa de

35 - poner en contacto la corriente de gas con un adsorbente que contiene un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada a al menos un ión metálico, cargándose el adsorbente con propano y presentando la corriente de gas de este modo un porcentaje de propeno elevado, siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un imidazolato, que no está sustituido o que presenta uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente entre sí del grupo compuesto por halógeno, alquilo C₁₋₆, fenilo, NH₂, NH(alquilo C₁₋₆), N(alquilo C₁₋₆)₂, OH, O-fenilo y O-alquilo C₁₋₆.

45 Se ha mostrado concretamente que a diferencia del comportamiento de adsorción habitual, que se conoce por materiales estructurales organometálicos en general y zeolitas, el material estructural organometálico poroso a base de imidazolato especial adsorbe preferiblemente propano, de modo que una corriente de gas que además de propeno contiene al menos propano, tras la puesta en contacto con un adsorbente que contiene el material estructural organometálico especial, está enriquecida por lo que respecta al propeno. Esto tiene la ventaja de que el producto de valor permanece en la corriente de gas y por tanto no es necesaria una desorción posterior. Una desorción es normalmente desventajosa, ya que habitualmente a este respecto debe reducirse la presión, de modo que una fracción rica en propeno debe descomprimirse por lo general antes del tratamiento adicional, lo que conlleva un consumo de energía considerable. Además en las separaciones según el principio de cambio de temperatura y/o presión es también a menudo difícil aislar el componente absorbido en la fase de desorción con alta pureza, ya que no puede evitarse por completo que el porcentaje no separado del volumen intersticial llegue al producto.

50 El porcentaje del propeno en la corriente de gas puede tomar diferentes valores, dependiendo mucho este porcentaje de la fuente de la corriente de gas. Sin embargo, a este respecto es importante en particular el porcentaje

- de propano, que está contenido con respecto a la suma de los porcentajes en volumen de propeno y propano en la corriente de gas, ya que esta separación representa el problema principal. La separación de otros componentes de la corriente de gas puede tener lugar dado el caso en una etapa anterior y también puede realizarse por otros adsorbentes en lugar de un material estructural organometálico poroso. Además para esto también pueden utilizarse otros métodos, tal como la destilación.
- Además de propeno la corriente de gas contiene al menos propano. Normalmente pueden estar contenidos además varios hidrocarburos adicionales.
- Se prefiere que la corriente de gas contenga del 20 al 80% en volumen de propeno, con respecto a la suma de los porcentajes en volumen de propeno y del hidrocarburo adicional o de los hidrocarburos adicionales en la corriente de gas.
- Más preferiblemente el porcentaje de propeno asciende a del 30 al 70% en volumen. Además se prefiere que también el contenido absoluto en propeno en la corriente de gas pueda tomar estos valores.
- En una forma de realización preferida se trata en el caso de la corriente de gas de una corriente de producto dado el caso depurada procedente de la fabricación de propeno.
- Las corrientes de producto de este tipo contienen además de propeno normalmente alcanos homólogos adicionales, en particular propano, y alquenos así como componentes gaseosos adicionales, que sin embargo pueden eliminarse mediante etapas de depuración simples. El agua en forma de gas representa un ejemplo de uno de tales componentes que pueden eliminarse mediante depuración de una corriente de producto procedente de la producción de propeno, que puede eliminarse correspondientemente mediante un medio de secado convencional o mediante condensación con compresión y enfriado. El dióxido de carbono representa un ejemplo adicional, que puede eliminarse mediante un simple lavado de gas. Ejemplos adicionales son etino y los alenos, que pueden hidrogenarse de manera selectiva previamente.
- Alternativamente a los procedimientos de craqueo también puede tener lugar una transformación olefínica, metátesis olefínica, para la producción de propeno. A este respecto pueden hacerse reaccionar eteno y 2-buteno para dar propeno.
- Finalmente la transformación de metanol o dimetil éter representa también una producción de propeno más o menos dirigida. Las reacciones de este tipo se denominan también "metanol a olefinas". Estas reacciones en zeolitas (ZSM-5 o SAPO) van dirigidas o bien a una producción de propeno/eteno además de trazas de C_5^+ o bien a una producción de propeno/bencina. En ambos casos el propeno debe separarse entre otros de cantidades más o menos grandes de GLP.
- La deshidrogenación de propano representa una producción de propeno especialmente preferida para la generación de una corriente de producto dado el caso depurada.
- Un objeto preferido de la presente invención se basa por tanto en que la corriente de producto dado el caso depurada proceda de un procedimiento de craqueo, una deshidrogenación de propano, una metátesis olefínica o una transformación de metanol para la producción de propeno, en particular de una deshidrogenación de propano.
- Asimismo es posible que se utilicen las mezclas correspondientes de las diferentes corrientes de producto de este tipo.
- Un procedimiento preferido para la deshidrogenación de propano contiene las etapas de:
- proporcionar una corriente de gas de inicio a que contiene propano;
 - alimentar la corriente de gas de inicio a que contiene propano, dado el caso vapor de agua y dado el caso una corriente de gas que contiene oxígeno a una zona de deshidrogenación y someter el propano a una deshidrogenación para dar propeno, obteniéndose una corriente de gas de producto b que contiene propano, propeno, metano, etano, eteno, hidrógeno, dado el caso monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua y oxígeno;
 - enfriar, dado el caso comprimir, la corriente de gas de producto b y separar vapor de agua mediante condensación, obteniéndose una corriente de gas de producto c empobrecida en vapor de agua.
- En una primera parte de procedimiento A) se proporciona una corriente de gas de inicio a que contiene propano. Ésta contiene en general al menos el 80% en volumen de propano, preferiblemente el 90% en volumen de propano. Además la corriente de gas de inicio a que contiene propano contiene en general también butanos (n-butano, isobutano). Composiciones típicas de la corriente de gas de inicio que contiene propano se dan a conocer en los documentos DE-A 102 46 119 y DE-A 102 45 585. Habitualmente la corriente de gas de inicio a que contiene propano se obtiene a partir de gas licuado de petróleo (GLP).
- En una parte de procedimiento B) la corriente de gas de inicio que contiene propano se alimenta a una zona de

deshidrogenación y se somete a una deshidrogenación en general catalítica. A este respecto el propano se deshidrogena en un reactor de deshidrogenación con un catalizador activo para la deshidrogenación parcialmente para dar propeno. Además se producen hidrógeno y en pequeñas cantidades metano, etano, eteno e hidrocarburos C_4^+ (n-butano, isobutano, butenos, butadieno). Además se producen en general óxidos de carbono (CO, CO_2), en particular CO_2 , vapor de agua y dado el caso en pequeña medida gases inertes en la mezcla de gases de producto de la deshidrogenación de propano catalítica. La corriente de gas de producto de la deshidrogenación contiene en general vapor de agua, que ya se añade a la mezcla de gases de deshidrogenación y/o (en la deshidrogenación en presencia de oxígeno (oxidativo o no oxidativo)) se forma en la deshidrogenación. Los gases inertes (nitrógeno) en la realización de la deshidrogenación en presencia de oxígeno con la corriente de gas alimentada que contiene oxígeno se introducen en la zona de deshidrogenación, siempre que no se alimente oxígeno puro. Si se alimenta un gas que contiene oxígeno, entonces su contenido en oxígeno se encuentra en general en al menos el 40% en volumen, preferiblemente al menos el 80% en volumen, de manera especialmente preferible al menos el 90% en volumen, en particular oxígeno técnicamente puro con un contenido en oxígeno > 99%, para evitar un porcentaje de gas inerte demasiado alto en la mezcla de gases de producto. Además en la mezcla de gases de producto hay propano que no ha reaccionado.

La deshidrogenación de propano puede llevarse a cabo básicamente en todos los tipos de reactor conocidos por el estado de la técnica. Una descripción comparativamente detallada de los tipos de reactor adecuados según la invención está contenida también en "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, EE.UU.).

La deshidrogenación puede llevarse a cabo como deshidrogenación oxidativa o no oxidativa. La deshidrogenación puede llevarse a cabo de manera isotérmica o adiabática. La deshidrogenación puede llevarse a cabo de manera catalítica en reactor de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho fluidizado.

Las deshidrogenación catalítica de propano oxidativa se lleva a cabo preferiblemente de manera autotérmica. Para ello a la mezcla de gases de reacción de la deshidrogenación de propano se le añade en al menos una zona de reacción adicionalmente oxígeno y el hidrógeno y/o hidrocarburo contenidos en la mezcla de gases de reacción se queman al menos parcialmente, por lo que al menos una parte del calor de deshidrogenación necesario se genera en la al menos una zona de reacción directamente en la mezcla de gases de reacción.

Una característica del modo de proceder no oxidativo con respecto a un modo de proceder oxidativo es la formación al menos intermedia de hidrógeno, que se condensa en presencia de hidrógeno en el gas de producto de la deshidrogenación. En la deshidrogenación oxidativa no se encuentra nada de hidrógeno libre en el gas de producto de la deshidrogenación.

Una forma de reactor adecuada es el reactor de tubo de lecho fijo o de haz de tubos. En éstos el catalizador (catalizador de deshidrogenación y dado el caso catalizador de oxidación especial) se encuentra como lecho fijo en un tubo de reacción o en un haz de tubos de reacción. Los diámetros internos de tubo de reacción habituales ascienden a aproximadamente de 10 a 15 cm. Un reactor de haz de tubos de deshidrogenación típico comprende aproximadamente de 300 a 1000 tubos de reacción. La temperatura en el interior de los tubos de reacción oscila habitualmente en el intervalo de desde 300 hasta 1200°C, preferiblemente en el intervalo de desde 500 hasta 1000°C. La presión de trabajo se encuentra habitualmente entre 0,5 y 8 bar, a menudo entre 1 y 2 bar en caso de usar una dilución de vapor de agua baja, pero también entre 3 y 8 bar en caso de usar una dilución de vapor de agua alta (de manera correspondiente al denominado "steam active reforming process" (proceso de reformado activo de vapor) (proceso STAR) o al procedimiento Linde) para la deshidrogenación de propano o butano de Phillips Petroleum Co. Las cargas de catalizador típicas (GHSV) son de 500 a 2000 h^{-1} , con respecto al hidrocarburo utilizado. La geometría de catalizador puede ser, por ejemplo, esférica o cilíndrica (hueca o maciza).

La deshidrogenación catalítica de propano también puede llevarse a cabo, de manera correspondiente al proceso FBD de Snamprogetti/Yarsintez, catalizada de manera heterogénea en lecho fluidizado. Convenientemente se hacen funcionar a este respecto dos lechos fluidizados en paralelo, de los cuales uno se encuentra por regla general en estado de regeneración.

La presión de trabajo asciende habitualmente a de 1 a 2 bar, la temperatura de deshidrogenación por regla general a de 550 a 600°C. El calor requerido para la deshidrogenación puede introducirse a este respecto en el sistema de reacción precalentando el catalizador de deshidrogenación hasta la temperatura de reacción. Mediante la adición de una alimentación conjunta que contiene oxígeno puede prescindirse parcialmente del precalentador, y el calor necesario se genera directamente en el sistema de reactor quemando hidrógeno y/o hidrocarburos en presencia de oxígeno. Dado el caso puede añadirse adicionalmente una alimentación conjunta que contiene hidrógeno.

La deshidrogenación catalítica de propano puede llevarse a cabo en un reactor de bandejas. Si la deshidrogenación se lleva a cabo de manera autotérmica con alimentación de una corriente de gas que contiene oxígeno, entonces se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de bandejas. Éste contiene uno o varios lechos de catalizador consecutivos. El número de los lechos de catalizador puede ascender a de 1 a 20, convenientemente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4 y en particular de 1 a 3. El gas de reacción atraviesan preferiblemente de manera radial o

axial los lechos de catalizador. En general un reactor de bandejas de este tipo se hace funcionar con un lecho fijo de catalizador. En el caso más sencillo los lechos fijos de catalizador están dispuestos en un reactor de horno de cuba de manera axial o en los intersticios 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 reactor de horno de cuba individual corresponde a una forma de realización. En una forma de realización preferida adicional la deshidrogenación se lleva a cabo en un reactor de bandejas con 3 lechos de catalizador.

En general la cantidad del gas que contiene oxígeno añadido a la mezcla de gases de reacción se selecciona de modo que mediante la combustión del hidrógeno presente en la mezcla de gases de reacción y dado el caso de hidrocarburos existentes en la mezcla de gases de reacción y/o de carbono existente en forma de coque se genera la cantidad de calor necesaria para la deshidrogenación del propano. En general la cantidad total de oxígeno añadido en total, con respecto a la cantidad total del propano, asciende a de 0,001 a 0,8 mol/mol, preferiblemente de 0,001 a 0,6 mol/mol, de manera especialmente preferible de 0,02 a 0,5 mol/mol. El oxígeno puede utilizarse o bien como oxígeno puro o bien como gas que contiene oxígeno, que contiene gases inertes. Sin embargo, para evitar pérdidas elevadas de propano y propeno durante la regeneración (véase más adelante) es esencial que el contenido en oxígeno del gas que contiene oxígeno utilizado sea alto y ascienda a al menos el 40% en volumen, preferiblemente al menos el 80% en volumen, de manera especialmente preferible al menos el 90% en volumen. El gas que contiene oxígeno especialmente preferido es oxígeno técnicamente puro con un contenido en O₂ de aproximadamente el 99% en volumen.

El hidrógeno quemado para la generación de calor es el hidrógeno formado en la deshidrogenación catalítica de propano así como dado el caso el hidrógeno añadido adicionalmente a la mezcla de gases de reacción como gas que contiene hidrógeno. Preferiblemente debe haber tanto hidrógeno, que la razón molar de H₂/O₂ en la mezcla de gases de reacción inmediatamente después de alimentar oxígeno ascienda a de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 5 mol/mol. Esto es válido en reactores de múltiples etapas para cada alimentación intermedia de gas que contiene oxígeno y dado el caso que contiene hidrógeno.

La combustión de hidrógeno tiene lugar de manera catalítica. El catalizador de deshidrogenación utilizado cataliza en general también la combustión de los hidrocarburos y del hidrógeno con oxígeno, de modo que básicamente no se requiere ningún catalizador de oxidación especial diferente de éste. En una forma de realización se trabaja en presencia de uno o varios catalizadores de oxidación, que catalizan de manera selectiva la combustión de hidrógeno para dar oxígeno en presencia de hidrocarburos. La combustión de estos hidrocarburos con oxígeno para dar CO, CO₂ y agua se desarrolla por ello sólo de manera secundaria. Preferiblemente el catalizador de deshidrogenación y el catalizador de oxidación se encuentran en zonas de reacción diferentes.

En el guiado de reacción de múltiples etapas el catalizador de oxidación puede encontrarse en sólo una, en varias o en todas las zonas de reacción.

Preferiblemente el catalizador, que cataliza de manera selectiva la oxidación de hidrógeno, está dispuesto en los puntos en los que predominan presiones parciales de oxígeno más elevadas que en otros puntos del reactor, en particular en la proximidad del punto de alimentación para el gas que contiene oxígeno. La alimentación de gas que contiene oxígeno y/o gas que contiene hidrógeno puede tener lugar en uno o varios puntos del reactor.

En una forma de realización del procedimiento según la invención tiene lugar una alimentación intermedia de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno antes de cada bandeja de un reactor de bandejas. En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención tiene lugar la alimentación de gas que contiene oxígeno y de gas que contiene hidrógeno antes de cada bandeja excepto de la primera bandeja. En una forma de realización detrás de cada punto de alimentación existe una capa de un catalizador de oxidación especial, seguida de una capa del catalizador de deshidrogenación. En una forma de realización adicional no existe ningún catalizador de oxidación especial. La temperatura de deshidrogenación asciende en general a de 400 a 1100°C, la presión en el último lecho de catalizador del reactor de bandejas en general a de 0,2 a 15 bar, preferiblemente de 1 a 10 bar, de manera especialmente preferible de 1 a 5 bar. La carga (GHSV) asciende en general a de 500 a 2000 h⁻¹, en el modo de proceder de carga alta también a hasta 100000 h⁻¹, preferiblemente a de 4000 de 16000 h⁻¹.

Un catalizador preferido, que cataliza de manera selectiva 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. Un catalizador preferido adicional, que cataliza la combustión de hidrógeno, contiene un metal noble de los subgrupos VIII y/o I.

Los catalizadores de deshidrogenación utilizados presentan en general un portador y una masa activa. El portador está compuesto a este respecto por regla general por un óxido u óxido mixto resistente al calor. Preferiblemente los catalizadores de deshidrogenación contienen un óxido metálico como portador, que se selecciona del grupo compuesto por dióxido 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 puede tratarse de mezclas físicas o también de fases mixtas químicas tales como óxidos mixtos de óxido de magnesio o de cinc y aluminio. Los portadores preferidos son dióxido de circonio y/u óxido de silicio, se prefieren especialmente mezclas de dióxido de circonio y óxido de silicio.

Geometrías adecuadas de cuerpos moldeados de catalizador son hebras, estrellas, anillos, sillas de montar, esferas, espumas y monolitos con dimensiones características de desde 1 hasta 100 mm.

5 La masa activa de los catalizadores de deshidrogenación contiene en general uno o varios elementos del subgrupo VIII, preferiblemente platino y/o paladio, de manera especialmente preferible platino. Además los catalizadores de deshidrogenación pueden presentar uno o varios elementos de los grupos principales I y/o II, preferiblemente potasio y/o cesio. Además los catalizadores de deshidrogenación pueden contener uno o varios elementos del subgrupo III incluyendo los lantánidos y los actínidos, preferiblemente lantano y/o cerio. Finalmente los catalizadores de deshidrogenación pueden presentar uno o varios elementos de los grupos principales III y/o IV, preferiblemente uno o varios elementos del grupo compuesto por boro, galio, silicio, germanio, estaño y plomo, de manera especialmente preferible estaño.

10 En una forma de realización preferida 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.

15 Por ejemplo, según la invención puede utilizarse todos los catalizadores de deshidrogenación que se dan a conocer en los documentos 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 de la deshidrogenación autotérmica de propano son los catalizadores según los ejemplos 1, 2, 3 y 4 del documento DE-A 199 37 107.

20 La deshidrogenación autotérmica de propano se lleva a cabo preferiblemente en presencia de vapor de agua. El vapor de agua añadido sirve como portador térmico y favorece la gasificación de deposiciones orgánicas sobre los catalizadores, con lo que se contrarresta la coquización de los catalizadores y se aumenta el tiempo de permanencia de los catalizadores. A este respecto las deposiciones orgánicas se transforman en monóxido de carbono, dióxido de carbono y dado el caso agua. Mediante la dilución con vapor de agua se aumenta el grado de conversión de equilibrio.

25 El catalizador de deshidrogenación puede regenerarse de una manera en sí conocida. Así a la mezcla de gases de reacción se le puede añadir vapor de agua o introducirse de vez en cuando un gas que contiene oxígeno a temperatura elevada a través del estrato de catalizador y quemarse el carbono precipitado. Dado el caso se reduce el catalizador tras la regeneración con un gas que contiene hidrógeno.

30 La corriente de gas de producto b puede dividirse en dos corrientes parciales, recirculándose una corriente parcial a la deshidrogenación autotérmica, de manera correspondiente al modo de proceder para gas de circulación descrito en los documentos DE-A 102 11 275 y DE-A 100 28 582.

La deshidrogenación de propano puede llevarse a cabo como deshidrogenación oxidativa. La deshidrogenación oxidativa de propano puede llevarse a cabo como deshidrogenación oxidativa homogénea o como deshidrogenación oxidativa catalizada de manera heterogénea.

35 Si en el marco del procedimiento según la invención se configura la deshidrogenación de propano como oxideshidrogenación homogénea, entonces ésta puede llevarse a cabo en principio tal como se describe en los documentos US-A 3.798.283, CN-A 1.105.352, Applied Catalysis, 70 (2), 1991, págs. 175 a 187, Catalysis Today 13, 1992, págs. 673 a 678 y en la solicitud más antigua DE-A 1 96 22 331.

40 La temperatura de la oxideshidrogenación homogénea asciende en general a desde 300 hasta 700°C, preferiblemente desde 400 hasta 600°C, de manera especialmente preferible desde 400 hasta 500°C. La presión puede ascender a de 0,5 a 100 bar o de 1 a 50 bar. A menudo se encuentra a de 1 a 20 bar, en particular a de 1 a 10 bar.

45 El tiempo de tratamiento de la mezcla de gases de reacción en condiciones de oxideshidrogenación se encuentra habitualmente a de 0,1 ó 0,5 a 20 s, preferiblemente a de 0,1 ó 0,5 a 5 s. Como reactor puede usarse por ejemplo, un horno de tubo o un reactor de haz de tubos, tal como por ejemplo, un horno de tubo a contracorriente con gas de combustión como portador térmico, o un reactor de haz de tubos con sal fundida como portador térmico.

50 La razón de propano con respecto a oxígeno en la mezcla de partida que va a utilizarse puede ascender a de 0,5:1 a 40:1. Preferiblemente la razón molar de propano con respecto a oxígeno molecular en la mezcla de partida asciende a $\leq 6:1$, preferiblemente $\leq 5:1$. Por regla general la razón mencionada anteriormente ascenderá a $\geq 1:1$, por ejemplo, $\geq 2:1$. La mezcla de partida puede comprender componentes esencialmente inertes adicionales tales como H₂O, CO₂, CO, N₂, gases nobles y/o propeno. El propeno puede estar contenido en la fracción C₃ procedente de la refinería. Para una deshidrogenación oxidativa homogénea de propano para dar propeno es favorable que la razón de la superficie del espacio de reacción con respecto al volumen del espacio de reacción sea lo más pequeña posible, ya que la deshidrogenación oxidativa de propano homogénea se desarrolla según un mecanismo por radicales y la superficie de espacio de reacción actúa por regla general como eliminador de radicales. Materiales de superficie especialmente favorables son óxidos de aluminio, cristal de cuarzo, borosilicatos, acero fino y aluminio.

55

Si en el marco del procedimiento según la invención se configura la primera fase de reacción como oxideshidrogenación catalizada de manera heterogénea, entonces ésta puede llevarse a cabo en principio tal como se describe en los documentos US-A 4.788.371, CN-A 1.073.893, Catalysis Letters 23 (1994) 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14(1993)566, Z. Huang, Shiyou Huagong, 21(1992)592, WO 97/36849, DE-A 1 97 53 817, US-A 3.862.256, US-A 3.887.631, DE-A 1 95 30 454, US-A 4.341.664, J. of Catalysis 167, 560 - 569 (1997), J. of Catalysis 167, 550 - 559 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996) 265 - 275, US-A 5.086.032, Catalysis Letters 10 (1991) 181 - 192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14 - 18, US-A 4.255.284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993) 111 - 130, J. of Catalysis 148, 56 - 67 (1994), V. Cortés Corberán y S. Vic Bellón (editores), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., págs. 305 - 313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney y J.E. Lyons (editores), 1997, Elsevier Science B.V., pág. 375 y ss. En particular pueden utilizarse todos los catalizadores de oxideshidrogenación mencionados en los documentos mencionados anteriormente. Lo dicho para los documentos anteriormente mencionados también es válido para:

i) Otsuka, K.; Uragami, Y.; Komatsu, T.; Hatano, M. en Natural Gas Conversion, Stud. Surf. Sci. Catal.; Holmen A.; Jens, K.-J.; Kolboe, S., Eds.; Elsevier Science: Ámsterdam, 1991; vol. 61, pág. 15;

ii) Seshan, K.; Swaan, H.M.; Smits, R.H.H.; van Ommen, J.G.; Ross, J.R.H. en New Developments in Selective Oxidation; Stud. Surf. Sci. Catal.; Centi, G.; Trifirò, F., Eds.; Elsevier Science: Ámsterdam 1990; vol. 55, pág. 505;

iii) Smits, R.H.H.; Seshan, K.; Ross, J.R.H. en New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis; Stud. Surf. Sci. Catal.; Ruiz, P.; Delmon, B., Eds.; Elsevier Science: Ámsterdam, 1992 a; vol. 72, pág. 221;

iv) Smits, R.H.H.; Seshan, K.; Ross, J.R.H. Proceedings, Symposium on Catalytic Selective Oxidation, Washington DC; American Chemical Society: Washington, DC, 1992 b; 1121;

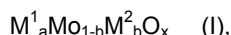
v) Mazzocchia, C.; Aboumradi, C.; Daigne, C.; Tempesti, E.; Herrmann, J.M.; Thomas, G. Catal. Lett. 1991, 10, 181;

vi) Bellusi, G.; Conti, G.; Perathoner, S.; Trifirò, F. Proceedings, Symposium on Catalytic Selective Oxidation, Washington, DC; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; pág. 1242;

vii) Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2137 - 2143 y

viii) Symposium on Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. 211 th National Meeting, American Chemical Society New Orleans, LA, 24 - 29 de marzo de 1996.

Catalizadores de oxideshidrogenación especialmente adecuados son las masas o catalizadores de óxidos multimetálicos A del documento DE-A 1 97 53 817, siendo muy especialmente favorables las masas o catalizadores de óxidos multimetálicos A mencionados como preferidos. Es decir, como masas activas se consideran en particular masas de óxidos multimetálicos de fórmula general I



con

$M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn y/o Cu,}$

$M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn y/o La,}$

$a = \text{de } 0,5 \text{ a } 1,5,$

$b = \text{de } 0 \text{ a } 0,5 \text{ así como}$

$x = \text{un número, que se determina por la valencia y abundancia de los elementos diferentes del oxígeno en I.}$

Otras masas de óxidos multimetálicos adecuadas como catalizadores de oxideshidrogenación se mencionan a continuación:

Catalizadores de óxidos multimetálicos de Mo-V-Te/Sb-Nb-O adecuados se dan a conocer en los documentos EP-A 0 318 295, EP-A 0 529 853, EP-A 0 603 838, EP-A 0 608 836, EP-A 0 608 838, EP-A 0 895 809, EP-A 0 962 253, EP-A 1 192 987, DE-A 198 35 247, DE-A 100 51 419 y DE-A 101 19 933.

Catalizadores de óxidos multimetálicos de Mo-V-Nb-O adecuados se describen entre otros en E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kasei, Journal of Catalysis 52 (1978), páginas 116 a 132 así como en los documentos US 4.250.346 y EP-A 0 294 845.

Catalizadores de óxidos multimetálicos de Ni-X-O adecuados, con $X = \text{Ti, Ta, Nb, Co, Hf, W, Y, Zn, Zr, Al,}$ se describen en el documento WO 00/48971.

En principio pueden producirse masas activas adecuadas de manera sencilla generando a partir de fuentes

adecuadas de sus componentes una mezcla seca lo más íntima posible, preferiblemente de partículas finas, compuesta de manera correspondiente a su estequiometría y calcinando ésta a temperaturas de desde 450 hasta 1000°C. La calcinación puede tener lugar tanto en gas inerte como en una atmósfera oxidativa tal como por ejemplo, aire (mezcla de gas inerte y oxígeno) así como también en una atmósfera reductora (por ejemplo, mezcla de gas inerte, oxígeno y NH_3 , CO y/o H_2). Como fuentes para los componentes de las masas activas de óxidos multimetálicos se tienen en cuenta óxidos y/o aquellos compuestos que, por calentamiento, al menos en presencia de oxígeno, pueden convertirse en óxidos. Además de los óxidos se consideran como compuestos de partida de este tipo sobre todo halogenuros, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, sales de aminas complejas, sales de amonio y/o hidróxidos.

Las masas de óxidos multimetálicos pueden utilizarse para el procedimiento según la invención tanto de manera pulverulenta como conformadas para dar determinadas geometrías de catalizador, pudiendo tener lugar la conformación antes o después de la última calcinación. Las geometrías de catalizador macizo adecuadas son por ejemplo, cilindro macizo o cilindro hueco con un diámetro exterior y una longitud de desde 2 hasta 10 mm. En el caso del cilindro hueco es conveniente un grosor de pared de desde 1 hasta 3 mm. Las geometrías de cilindro hueco adecuadas son, por ejemplo, 7 mm x 7 mm x 4 mm o 5 mm x 3 mm x 2 mm o 5 mm x 2 mm x 2 mm (en cada caso longitud x diámetro exterior x diámetro interior). Naturalmente el catalizador macizo también puede presentar geometría esférica, pudiendo ascender el diámetro de esfera a de 2 a 10 mm.

Naturalmente la conformación de la masa activa pulverulenta o de su masa precursora pulverulenta, todavía no calcinada, también puede tener lugar mediante aplicación sobre el portador de catalizador inerte preconformado. El grosor de capa de la masa de polvo aplicada sobre el cuerpo de portador se selecciona convenientemente en el intervalo de 50 a 500 μm , encontrándose preferiblemente en el intervalo de 150 a 250 μm . Como materiales portadores pueden usarse a este respecto óxidos de aluminio porosos o no porosos habituales, dióxido de silicio, dióxido de torio, dióxido de circonio, carburo de silicio o silicatos, tales como silicato de magnesio o de aluminio. Los cuerpos de portador pueden estar conformados regular o irregularmente, prefiriéndose los cuerpos de portador conformados regularmente con rugosidad superficial configurada claramente, por ejemplo, esferas, cilindros huecos o sillas de montar con dimensiones en el intervalo de desde 1 hasta 100 μm . Es adecuado el uso de portadores de esteatita esencialmente no porosos, con rugosidad superficial, esféricos, cuyo diámetro asciende a de 1 a 8 μm , preferiblemente de 4 a 5 μm .

La temperatura de reacción de la oxideshidrogenación catalizada de manera heterogénea del propano asciende en general a desde 300 hasta 600°C, de manera habitual desde 350 hasta 500°C. La presión asciende a de 0,2 a 15 bar, preferiblemente de 1 a 10 bar, por ejemplo de 1 a 5 bar. Las presiones por encima de 1 bar, por ejemplo, de 1,5 a 10 bar, han demostrado ser especialmente ventajosas. Por regla general la oxideshidrogenación catalizada de manera heterogénea del propano tiene lugar en un lecho fijo de catalizador. Esto último se carga convenientemente en los tubos de un reactor de haz de tubos, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 700 893 y en el documento EP-A 700 714 así como en la bibliografía citada en estos documentos. El tiempo de permanencia medio de la mezcla de gases de reacción en el estrato de catalizador se encuentra en el caso normal a de 0,5 a 20 s. La razón de propano con respecto a oxígeno en la mezcla de partida de gas de reacción que va a utilizarse para la oxideshidrogenación de propano catalizada de manera heterogénea puede ascender según la invención a de 0,5:1 a 40:1. Es ventajoso que la razón molar de propano con respecto a oxígeno molecular en la mezcla de gases de partida ascienda a $\leq 6:1$, preferiblemente $\leq 5:1$. Por regla general la razón mencionada anteriormente asciende a $\geq 1:1$, por ejemplo a 2:1. La mezcla de gases de partida puede comprender otros componentes esencialmente inertes, tales como H_2O , CO_2 , CO , N_2 , gases nobles y/o propeno. Además pueden estar contenidos en cierta medida además hidrocarburos C_1 , C_2 y C_4 .

La corriente de gas de producto b se encuentra al abandonar la zona de deshidrogenación en general a una presión de desde 0,2 hasta 15 bar, preferiblemente de 1 a 10 bar, de manera especialmente preferible de 1 a 5 bar, y presenta una temperatura en el intervalo de desde 300 hasta 700°C.

En la deshidrogenación de propano se obtiene una mezcla de gases, que en general comprende la siguiente composición: del 10 al 80% en volumen propano, del 5 al 50% en volumen de propeno, del 0 al 20% en volumen de metano, etano, eteno e hidrocarburos C_4^+ , del 0 al 30% en volumen de óxidos de carbono, del 0 al 70% en volumen de vapor de agua y del 0 al 25% en volumen de hidrógeno así como del 0 al 50% en volumen de gases inertes.

En la deshidrogenación de propano autotérmica preferida se obtiene una mezcla de gases, que en general presenta la siguiente composición: del 10 al 80% en volumen de propano, del 5 al 50% en volumen de propeno, del 0 al 20% en volumen de metano, etano, eteno e hidrocarburos C_4^+ , del 0,1 al 30% en volumen de óxidos de carbono, del 1 al 70% en volumen de vapor de agua y del 0,1 al 25% en volumen de hidrógeno así como del 0 al 30% en volumen de gases inertes.

En la parte de procedimiento C) se separa en primer lugar agua de la corriente de gas de producto b. La separación de agua se lleva a cabo mediante condensación por enfriado y dado el caso compresión de la corriente de gas de producto b y puede llevarse a cabo en una o varias etapas de enfriado y dado el caso de compresión. En general la corriente de gas de producto b se enfría para ello hasta una temperatura en el intervalo de desde 20 hasta 80°C, preferiblemente de 40 a 65°C. Adicionalmente la corriente de gas de producto puede comprimirse, en general hasta

una presión en el intervalo de desde 2 hasta 40 bar, preferiblemente de 5 a 20 bar, de manera especialmente preferible de 10 a 20 bar.

5 En una forma de realización del procedimiento según la invención la corriente de gas de producto b se hace pasar por una cascada de intercambiadores de calor y así se enfría en primer lugar hasta una temperatura en el intervalo de desde 50 hasta 200°C y a continuación se enfría adicionalmente en una torre de enfriamiento brusco con agua hasta una temperatura de desde 40 hasta 80°C, por ejemplo, 55°C. A este respecto se condensa la mayor parte del vapor de agua, pero también una parte de los hidrocarburos C_4^+ , en particular los hidrocarburos C_5^+ , contenidos en la corriente de gas de producto b. Intercambiadores de calor adecuados son por ejemplo, intercambiadores de calor directos e intercambiadores de calor a contracorriente, tal como los intercambiadores de calor a contracorriente gas-gas, y los refrigeradores por aire.

10 Se obtiene una corriente de gas de producto c empobrecida en vapor de agua. Ésta contiene en general todavía del 0 al 10% en volumen de vapor de agua. Para eliminar prácticamente por completo el agua de la corriente de gas de producto c puede preverse en el caso de usar ciertos adsorbentes en la etapa D) un secado por medio de un tamiz molecular, en particular un tamiz molecular 3A, 4A, 13X o preferiblemente óxidos de aluminio, o membranas.

15 Antes de la realización de la etapa (a) del procedimiento según la invención para la obtención industrial de propeno puede separarse dióxido de carbono mediante lavado de gas o mediante adsorción en medios de adsorción sólidos de la corriente de gas c. Aguas arriba del lavado de gas de dióxido de carbono puede disponerse una fase de combustión separada, en la que el monóxido de carbono se oxida de manera selectiva para dar dióxido de carbono.

20 Para la separación de CO_2 se utiliza en general hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o una disolución de alcanolamina como líquido de lavado, preferiblemente se utiliza una disolución activada de N-metildietanolamina. En general antes de realizar el lavado de gas de la corriente de gas de producto c se comprime mediante una compresión de una o múltiples fases hasta una presión en el intervalo de desde 5 hasta 25 bar. Puede obtenerse una corriente empobrecida en dióxido de carbono c con un contenido en CO_2 de en general < 1000 ppm, preferiblemente < 100 ppm, de manera especialmente preferible < 20 ppm.

25 Sin embargo, se prefiere separar el CO_2 mediante sorción en medios de sorción sólidos adecuados, por ejemplo, un tamiz molecular 13X, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de magnesio o hidrotalcitas.

En una forma de realización especialmente preferida la corriente de producto depurada así obtenida procedente de la producción de propeno representa la corriente de gas que contiene al menos propano y propeno utilizada para la obtención industrial de propeno en el procedimiento según la invención.

30 El adsorbente contiene un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada a al menos un ión metálico, siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un imidazolato, que no está sustituido o presenta uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente entre sí del grupo compuesto por halógeno, alquilo C_{1-6} , fenilo, NH_2 , $NH(\text{alquilo } C_{1-6})$, $N(\text{alquilo } C_{1-6})_2$, OH, O-fenilo y O-alquilo C_{1-6} .

35 A este respecto el término "alquilo C_{1-6} " describe un resto hidrocarburo acíclico alifático saturado, que puede ser ramificado o no ramificado y presenta de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de esto son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo, i-pentilo, n-hexilo, i-hexilo.

40 El material estructural organometálico, que se utiliza en el procedimiento según la invención, se conoce por el estado de la técnica o puede producirse mediante métodos conocidos. A este respecto el material estructural puede producirse mediante precipitación química en húmedo a partir de sales convencionales, alcoholatos o precursores organometálicos o de manera electroquímica. A este respecto se pone a disposición el metal correspondiente al al menos un ión metálico como material de ánodo. Procedimientos para la producción electroquímica de tales materiales estructurales organometálicos se describen por ejemplo, en el documento WO-A 2007/131955.

45 El material estructural organometálico según la presente invención contiene poros, en particular micro y/o mesoporos. Los microporos se definen como aquéllos con un diámetro de 2 nm o inferior y los mesoporos se definen por un diámetro en el intervalo de desde 2 hasta 50 nm, de manera correspondiente en cada caso a la definición, tal como se indica en Pure Applied Chem. 57, (1985), 603 - 619, en particular en la página 606. La presencia de micro y/o mesoporos puede comprobarse con ayuda de mediciones de sorción, determinando estas mediciones la capacidad de absorción de los MOF para el nitrógeno a 77 Kelvin según la norma DIN 66131 y/o la norma DIN 66134.

50 Preferiblemente la superficie específica (calculada según el modelo de Langmuir según la norma DIN 66135 (normas DIN 66131, 66134)) para un material estructural en forma pulverulenta asciende a más de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente a más de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, aún más preferiblemente a más de $600 \text{ m}^2/\text{g}$, aún más preferiblemente a más de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y de manera especialmente preferible a más de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

55 Como cuerpo moldeado el material estructural organometálico según la invención presenta preferiblemente una superficie específica de al menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de al menos $100 \text{ m}^2/\text{g}$, aún más preferiblemente de

al menos 300 m²/h, aún más preferiblemente de al menos 750 m²/g y en particular de al menos 1000 m²/g.

5 El metal o los metales son elementos de los grupos 2 a 15 del sistema periódico de los elementos. En el marco de la presente invención los iones metálicos preferidos se seleccionan del grupo de los metales compuesto por cobre, hierro, aluminio, cinc, magnesio, circonio, titanio, vanadio, molibdeno, wolframio, indio, calcio, estroncio, cobalto, níquel, platino, rodio, rutenio, paladio, escandio, itrio, un lantánido, manganeso y renio. Se prefieren aún más el

Un lantánido comprende La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb y Lu.

10 Como iones metálicos, que se proporcionan a través de oxidación anódica en el medio de reacción, pueden nombrarse en particular Cu²⁺, Cu⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ln³⁺, Re³⁺, V³⁺, In³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Pt²⁺, TiO²⁺, Ti⁴⁺, ZrO²⁺, Zr⁴⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Mo³⁺, W³⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Pd²⁺ y Pd⁺. Se prefieren especialmente Zn²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Co³⁺ y Co²⁺. En particular se prefiere Zn²⁺.

Ejemplos de materiales estructurales organometálicos muy especialmente adecuados según la presente invención son 2-metilimidazolato de Zn y 2-etilimidazolato de Zn. En particular es adecuado el 2-metilimidazolato de Zn.

15 Los materiales estructurales organometálicos se utilizan en general como cuerpos moldeados, por ejemplo, como estratos irregulares de esferas, anillos, pequeñas madejas o comprimidos o como inserciones ordenadas tales como paquetes, cuerpos con celdillas y monolitos.

20 La fabricación de cuerpos moldeados se describe por ejemplo, en el documento WO-A 03/102 000. Se prefiere la utilización de estratos de cuerpos moldeados, que se están empaquetados lo más juntos posible. Por tanto los cuerpos moldeados presentan en su punto más estrecho un diámetro de preferiblemente como máximo 3 mm, más preferiblemente como máximo 2 mm, de manera muy especialmente preferible como máximo 1,5 mm. Se prefieren muy especialmente los cuerpos moldeados en forma de comprimidos. Una alternativa es la inserción en forma de estructura monolítica, ya que en este caso los canales grandes pueden asimismo limpiarse bien, mientras que el material en las paredes asimismo está empaquetado muy junto.

25 Normalmente el adsorbente se encuentra en un adsorbedor. Además del material estructural organometálico según la invención el adsorbente o el adsorbedor puede contener adsorbentes adicionales tales como tamices moleculares o similares.

Preferiblemente el reactor adsorbedor es parte de un sistema de adsorbedores, que comprende al menos tres adsorbedores, que trabajan en desfase.

De este modo es posible llevar a cabo la liberación del propano en un modo de proceder casi continuo.

30 La liberación del propano tiene lugar preferiblemente mediante la variación de al menos uno de los parámetros físicos seleccionados del grupo compuesto por presión y temperatura. Preferiblemente tiene lugar al menos una variación de presión.

35 La liberación mediante variación de presión puede tener lugar mediante una disminución de presión hasta el establecimiento de vacío. Sin embargo, en el marco de la presente invención también es suficiente la reducción de la presión parcial de propano, para liberar el mismo.

Esto puede tener lugar, por ejemplo, desplazando el propano con gas inerte, que posteriormente puede separarse de nuevo fácilmente.

40 La puesta en contacto según el procedimiento según la invención representa una fase de adsorción, pudiendo tener lugar una fase de desorción para la obtención del propano. Si tiene lugar ahora la adsorción así como la desorción con una variación cambiante de presión y/o temperatura, el experto conoce numerosas posibilidades de realización técnica.

45 Todas tienen en común que, al menos dos, preferiblemente tres, de manera especialmente preferible al menos cuatro adsorbedores se hacen funcionar en paralelo, de los que al menos dos, sin embargo preferiblemente todos trabajen en desfase con respecto a los en cada caso otros adsorbedores. Variantes posibles son a) una adsorción por oscilación de presión ("*pressure-swing adsorption*", PSA) b) una adsorción por oscilación de presión de vacío ("*vacuum pressure-swing adsorption*", VPSA), c) una adsorción por oscilación de temperatura ("*temperature-swing adsorption*", TSA) o una combinación de distintos procedimientos. El experto conoce en principio estos procedimientos y pueden consultarse en libros de texto tales como por ejemplo, W. Kast, "Asorption aus der Gasphase - Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren", VCH Weinheim, 1988, D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption", Wiley-VCH, Nueva York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapur-Toronto, 1994 o D. Bathen, M. Breitbach, "Adsorptionstechnik", Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2001, D. Basmadjian, "The Little Adsorption Book", CRC Press Boca Raton, 1996 o publicaciones tales como por ejemplo, A. Mersmann, B. Fill, R. Hartmann, S. Maurer, Chem. Eng. Technol. 23/11 (2000) 937. A este respecto no es necesario que el lecho de un adsorbedor contenga sólo un único adsorbente, sino que puede estar

compuesto por varias capas de distintos materiales. Esto puede aprovecharse por ejemplo, para afinar el frente de saturación de las especies adsorbidas durante la fase de adsorción.

Por ejemplo, una adsorción por oscilación de presión para la separación de propano/propeno puede estar configurada de la siguiente manera: cuatro reactores trabajan en paralelo en las siguientes fases desplazadas: en la fase 1 se lleva un adsorbedor mediante el aporte de gas nuevo, gas procedente de un segundo adsorbedor en el modo de adsorción o gas de escape procedente de un segundo adsorbedor, que se descomprime al mismo tiempo, hasta la presión de trabajo ($p_{m\acute{a}xima}$). En la fase 2 se carga el adsorbente mediante un aporte de alimentación adicional completamente con propano, preferiblemente hasta que todo el frente de adsorción pasa completamente y ya no se adsorbe más propano. En este caso antes del paso del frente de propano se conecta preferiblemente un segundo reactor aguas arriba en el modo de adsorción. En la fase 3 se lava el adsorbedor con propano. El lavado puede tener lugar en corriente paralela o a contracorriente, prefiriéndose la corriente paralela. El lavado puede tener lugar a la presión de adsorción. Además se prefiere una reducción previa de la presión del adsorbedor, en particular se prefiere una presión parcial de propano similar en la fase de adsorción (fase 2) y en la de lavado (fase 3). La mezcla de gases que se libera con esta reducción de la presión puede suministrarse a otro adsorbedor durante la fase 1 para generar presión. En la fase 4 se descomprime el adsorbedor cargado y lavado. El producto se evacua a este respecto preferiblemente a contracorriente.

Adicionalmente en la fase 4 puede aplicarse un vacío parcial. Esta forma de realización es un ejemplo de un procedimiento VPSA.

Para compensar los efectos de la temperatura debido al calor de adsorción/el frío de desorción puede ser ventajoso el suministro o la evacuación de calor. El aporte de calor puede tener lugar a este respecto de diferentes maneras: de manera conductiva a través de intercambiadores de calor dispuestos en el interior, de manera convectiva a través de intercambiadores de calor dispuestos en el exterior o mediante radiación, por ejemplo, mediante irradiación de microondas u ondas radioeléctricas. También puede aprovecharse un aporte de calor que supera la compensación del frío de desorción para facilitar adicionalmente la desorción durante la fase 4. Un procedimiento de este tipo representa una combinación de una adsorción por oscilación de presión y una por oscilación de temperatura.

La desorción puede tener lugar también mediante el desplazamiento con un componente auxiliar, por ejemplo, N_2 , CO_2 o vapor de agua. A este respecto se aprovecha que el componente auxiliar reduce la presión parcial del propano en la fase gaseosa, mientras que la presión absoluta puede permanecer constante. Adicionalmente un componente auxiliar de adsorción intensa, tal como por ejemplo, vapor de agua o CO_2 , puede conducir también a un desplazamiento desde la superficie del adsorbente. Sin embargo, en este último caso el componente auxiliar debe eliminarse de nuevo en una etapa adicional de la superficie del adsorbente, por ejemplo aumentando la temperatura.

No es necesario que las fases duren el mismo tiempo, de modo que para la sincronización pueden utilizarse también un número menor o mayor de adsorbedores.

La adsorción se lleva a cabo en general a una temperatura en el intervalo de desde -20 hasta $150^\circ C$, preferiblemente de 0 a $100^\circ C$ y de manera especialmente preferible 10 de $60^\circ C$.

La adsorción tiene lugar preferiblemente a una presión de en general de 2 a 30 bar, más preferiblemente a de 2 a $5,5$ bar. Además se prefiere de 12 a 25 bar y en particular a de 19 a 21 bar.

La propia fase de desorción puede tener lugar tanto mediante reducción de la presión como mediante el aporte de calor como mediante una combinación de ambas medidas. La reducción de la presión tiene lugar preferiblemente hasta una presión inferior a $2,5$ bar, en particular inferior a 2 bar.

Los valores de presión indicados representan valores absolutos.

La adsorción/desorción puede estar configurada como procedimiento de lecho fijo, de lecho fluidizado o de lecho móvil. Aparatos adecuados son, por ejemplo, reactores de lecho fijo, adsorbedores de rotación o filtros de persiana. Una descripción detallada de posibles aparatos se encuentra en: Werner Kast, "Adsorption aus der Gasphase", VCH (Weinheim); H. Brauer, "Die Adsorptionstechnik ein Gebiet mit Zukunft", Chem.-Ing. Tech 57 (1985) 8, 650-653; Dieter Bathen, Marc Breitbart "Adsorptionstechnik", VDI-Buch, 2001.

Para la desorción de los gases adsorbidos en el adsorbente se calienta éste y/o se le aplica una presión menor.

Preferiblemente según el procedimiento según la invención para la obtención industrial de propeno puede obtenerse el propeno liberado con una pureza superior al 80% en volumen con respecto a la suma de los porcentajes en volumen de propano y propeno. Más preferiblemente la pureza asciende a más del 90% en volumen, más preferiblemente al menos el 95% en volumen, en particular al menos el $98,5\%$ en volumen.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada a al menos un ión metálico para la obtención industrial de propeno a partir de una corriente de gas que contiene al menos propeno y propano mediante empobrecimiento en propano de la corriente de gas, siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un

imidazolato, que no está sustituido o presenta uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente entre sí del grupo compuesto por halógeno, alquilo C₁₋₆, fenilo, NH₂, NH(alquilo C₁₋₆), N(alquilo C₁₋₆)₂, OH, O-fenilo y O-alquilo C₁₋₆.

Ejemplos

5 **Ejemplo 1 Producción electroquímica del adsorbente según la invención, 2-metilimidazolato de Zn(II) (Zn(MIM)₂)**

Se carga el electrolito, compuesto por 76,1 g de 2-metilimidazol, 85,8 g de metilsulfato de metiltributilamonio (MTBS), 1810 g de metanol y 750,2 g de agua en un circuito celular. Se mide una conductividad de 4,8 mS/cm.

10 El circuito celular está compuesto por una célula tubular, un enfriador de vidrio y una bomba de circulación. La bomba hizo circular el electrolito o la suspensión que se genera con aproximadamente 600 l/h.

15 La célula tubular está compuesta por un tubo de acero fino (longitud: 55 cm, diámetro interior: 5 cm) como cátodo y una varilla de cinc como ánodo (longitud: 55 cm, diámetro: 1,94 cm, superficie: 3,41 cm²). La disposición en la célula de electrolisis garantiza mediante diferentes enroscados y juntas herméticas que los electrodos estén dispuestos de manera concéntrica y garantiza un intersticio homogéneo circunferencial entre el cátodo y el ánodo, a través del que se bombea el electrolito termostatzado hasta 29°C.

Con una intensidad de corriente de 5,1 A y una tensión de célula de desde 4,6 hasta 5 V se hace funcionar hasta un uso de corriente de 1 Faraday por mol de 2-metilimidazol durante 4,8 horas (24,6 Ah). Durante el ensayo se lava la célula con una corriente de gas inerte, para eliminar el hidrógeno que se genera y excluir una formación de gas detonante.

20 Tras finalizar la electrolisis se filtra el electrolito y se lava con 300 g de metanol. El peso del ánodo de cinc disminuye en 29,0 g. Se seca el producto cristalino a 80°C a 1 mbar y se obtienen 100,9 g de Zn(MIM)₂ (rendimiento del 98%). Se determina la superficie según Langmuir según la norma DIN 66135 y se encuentra a 1718 m²/g.

Ejemplo 2 Separación de propano a partir de una mezcla que contiene propano/propeno

25 Se conforma el material del ejemplo 1 con adición de un 3% en peso de grafito para dar comprimidos de 1,9 x 1,9 mm (superficie de 1266 m²/g) y se fragmenta para dar grava (0,5 - 1 mm). Se carga un reactor adsorbedor (diámetro de aproximadamente 2,5 cm) con 50 g del material. Antes del ensayo se lava el estrato más de 16 h con nitrógeno seco a 130°C. A continuación se genera a 25°C con He puro una presión de 7,5 bar y en estas condiciones se coloca una mezcla del 5% de propano y del 5% de propeno en helio en el reactor. Se monitoriza la composición del gas que sale en línea por medio de espectrometría infrarroja (IR). La evolución de la señal IR para el gas que sale (concentración C en %) se representa como función del tiempo t en min. en la figura 1. En primer lugar se adsorben ambos componentes en la superficie, de modo que no puede detectarse ninguno de los componentes en la célula IR. Tras un tiempo pasa en primer lugar el componente de propeno (símbolos negros), lo que se detecta mediante el aumento de la señal en la célula infrarroja. Sin embargo, el propano sigue adsorbiéndose durante un tiempo y no pasa hasta un momento posterior (símbolos blancos).

35 **Ejemplo comparativo 3 Separación de una mezcla de propano/propeno en un tamiz molecular 13X**

40 Como comparación se carga el reactor con 50 g de un "tamiz molecular 5A" (empresa Carl Roth GmbH + Co. KG, Schoemperlenstr. 3-5, Karlsruhe, Alemania). Antes se seca previamente el tamiz molecular en una estufa de secado a vacío durante 10 h a 180°C. El ensayo se lleva a cabo de manera análoga al ejemplo 2. El resultado se representa en la figura 2 (propeno: símbolos negros, propano: símbolos blancos), teniendo C y t el mismo significado que en la figura 1. En primer lugar pasa en este caso el propano, mientras que el propeno sigue adsorbiéndose y sólo tras la saturación completa del sorbente pasa el propeno en un momento posterior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención industrial de propeno a partir de una corriente de gas que contiene al menos propeno y propano, conteniendo la etapa de
 - 5 - poner en contacto la corriente de gas con un adsorbente que contiene un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada a al menos un ión metálico, cargándose el adsorbente con propano y presentando la corriente de gas de este modo un porcentaje de propeno elevado, siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un imidazolato, que no está sustituido o que presenta uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente entre sí del grupo compuesto por halógeno, alquilo C₁₋₆, fenilo, NH₂, NH(alquilo C₁₋₆), N(alquilo C₁₋₆)₂, OH, O-fenilo y O-alquilo C₁₋₆.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente de gas contiene del 20% en volumen al 80% en volumen de propeno con respecto a la suma de los porcentajes en volumen de propeno y propano.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la corriente de gas es una corriente de producto dado el caso depurada procedente de la producción de propeno.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la corriente de producto dado el caso depurada procede de un procedimiento de craqueo, una deshidrogenación de propano, una transformación de olefina o una transformación de metanol/dimetil éter para la producción de propeno o de una mezcla de corrientes de dos o más de estas producciones de propeno.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la corriente de producto dado el caso depurada procede de una deshidrogenación de propano para la producción de propeno.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la corriente de gas presenta un contenido en propeno tras la puesta en contacto de más del 80% en volumen con respecto a la suma de los porcentajes en volumen de propeno y propano.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se cumple al menos una de las siguientes condiciones:
 - 25 (a) la puesta en contacto tiene lugar a una temperatura en el intervalo de desde -20°C hasta 150°C;
 - (b) la puesta en contacto tiene lugar a una presión en el intervalo de desde 2 bar (absoluta) hasta 30 bar (absoluta).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el al menos un ión metálico se selecciona del grupo de los metales compuesto por cobre, hierro, aluminio, cinc, magnesio, circonio, titanio, vanadio, molibdeno, wolframio, indio, calcio, estroncio, cobalto, níquel, platino, rodio, rutenio, paladio, escandio, itrio, un lantánido, manganeso y renio.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el imidazolato presenta uno o más sustituyentes alquilo C₁₋₆.
10. Uso de un material estructural organometálico poroso que contiene al menos un compuesto orgánico al menos bidentado unido de manera coordinada a al menos un ión metálico para la obtención industrial de propeno a partir de una corriente de gas que contiene al menos propeno y propano mediante empobrecimiento en propano de la corriente de gas, siendo el compuesto orgánico al menos bidentado un imidazolato, que no está sustituido o que presenta uno o varios sustituyentes seleccionados independientemente entre sí del grupo compuesto por halógeno, alquilo C₁₋₆, fenilo, NH₂, NH(alquilo C₁₋₆), N(alquilo C₁₋₆)₂, OH, O-fenilo y O-alquilo C₁₋₆.
- 35

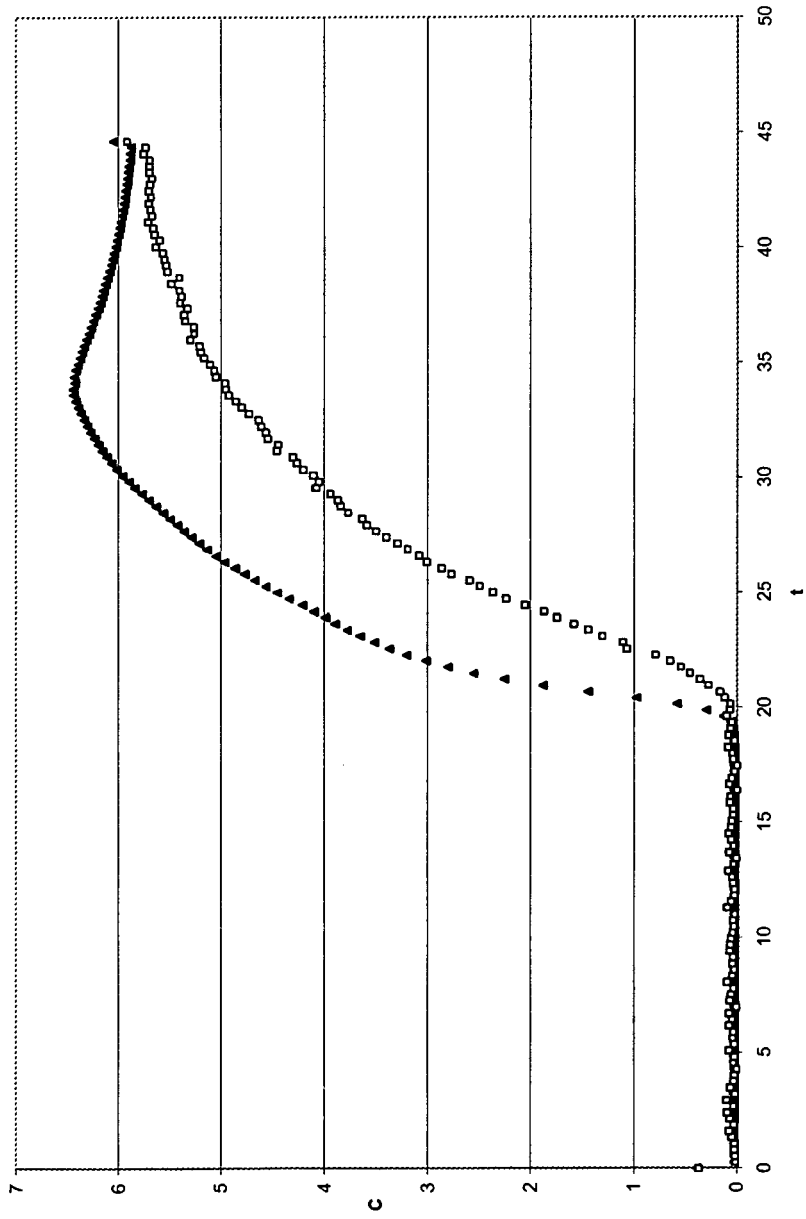


Fig. 1

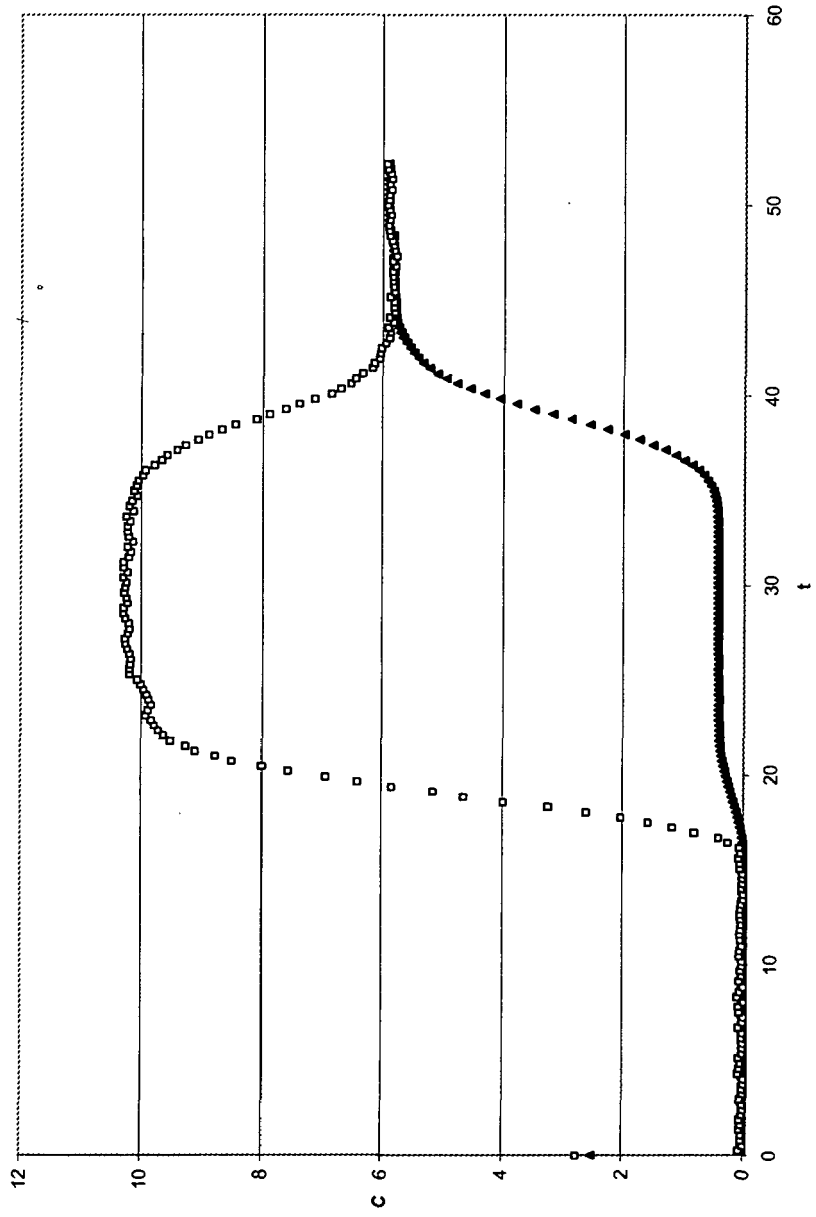


Fig. 2