

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 496**

51 Int. Cl.:

**C07C 7/10** (2006.01)

**C07C 7/163** (2006.01)

**C07C 9/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2010 E 10720622 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2448892**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de n-butano de bajo olor**

30 Prioridad:

**01.07.2009 DE 102009027406**

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

**15.11.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**LÜKEN, HANS-GERD;  
KAIZIK, ALFRED;  
WINTERBERG, MARKUS;  
BÜSCHKEN, WILFRIED y  
FRIDAG, DIRK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 429 496 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 preparación de n-butano de bajo olor

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de n-butano de bajo olor mediante hidrogenación catalítica de una mezcla de partida.

n-butano de bajo olor encuentra aplicación como agente propulsor para aerosoles. Para esta aplicación, el n-butano no debe presentar sustancias acompañantes que perturben el olor. Aparte del escaso olor propio del n-butano no debe poder ser percibido ningún otro olor.

n-butano de bajo olor puede ser preparado mediante hidrogenación de mezclas de n-butano/n-buteno que pueden contener trazas de hidrocarburos varias veces insaturados tales como butadieno, y/o pueden presentar pequeñas cantidades de hidrocarburos C<sub>5</sub>. En calidad de catalizadores para la hidrogenación se emplean preferiblemente catalizadores de soporte de metales nobles tales como, p. ej., paladio sobre un soporte de óxido de aluminio.

Corrientes de partida de este tipo podrían ser, por ejemplo, refinado II o refinado III. Por motivos económicos se utilizan, sin embargo, preferiblemente mezclas de corrientes de hidrocarburos C<sub>4</sub> lineales que se componen principalmente de n-butano.

Una mezcla de partida utilizada para la preparación de n-butano de bajo olor es la corriente residual que queda en el caso de la oligomerización de los butenos lineales de refinado II o refinado III después de la separación del oligómero. Esta corriente residual se compone únicamente de hidrocarburos.

Por el contrario, si se hidroformila una mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub> lineales, por ejemplo refinado II o refinado III, después de la separación del gas de síntesis y de los productos de la hidroformilación se obtiene una mezcla rica en n-butano de hidrocarburos C<sub>4</sub> lineales que presenta pequeñas cantidades de ácido fórmico, aldehídos C<sub>5</sub> y, eventualmente, alcoholes C<sub>5</sub>, eventualmente gas de síntesis y agua.

Por los siguientes motivos, a partir de mezclas de este tipo, sólo con un gasto elevado se puede obtener n-butano de bajo olor mediante hidrogenación y eventualmente destilación: a partir del ácido fórmico se forma en el catalizador de hidrogenación monóxido de carbono el cual perjudica a su rendimiento de hidrogenación, de modo que una hidrogenación de olefinas en el intervalo de trazas sólo puede alcanzarse mediante escasas solicitaciones de catalizador. Los pentanales se hidrogenan en su mayor parte para formar pentanoles. Tanto los pentanoles como los pentanales, ya en un intervalo de trazas, no son admisibles para el n-butano para aplicaciones de aerosol.

Además de ello, el ácido fórmico es muy corrosivo ya en el intervalo de trazas, de modo que no es posible para los aparatos un uso de materiales no aleados económicos. En virtud del efecto corrosivo del ácido fórmico, aumentan los costes de inversión, dado que deben utilizarse aceros de elevada aleación.

A partir del documento WO 99/26937 se conoce separar por lavado, con ayuda de lejía de sosa, ácido fórmico a partir de una mezcla de hidrocarburos.

A la vista de este estado conocido de la técnica, la presente invención tiene por misión indicar un procedimiento para la preparación de n-butano de bajo olor mediante hidrogenación catalítica de un material de partida, conteniendo el material de partida, junto a n-butano, n-buteno así como hasta 1% en masa de ácido fórmico y/o hasta 1% en masa de pentanales y/o hasta 0,5% en masa de pentanoles, también adicionalmente monóxido de carbono.

Este problema se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1. Perfeccionamientos preferidos de la invención están recogidos en las reivindicaciones subordinadas.

La invención se basa, con ello, en el reconocimiento de que a partir de una mezcla n-butano/n-buteno con contenido en monóxido de carbono, que presenta pequeñas cantidades de ácido fórmico y/o pentanales y/o pentanoles, se puede preparar, mediante hidrogenación catalítica con hidrógeno, un n-butano de bajo olor si la mezcla de partida es tratada, antes de la hidrogenación y manteniendo los parámetros de la reacción conforme a lo reivindicado, con una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. En el

tratamiento de la corriente C<sub>4</sub> con lejía, el ácido fórmico es ligado en forma de sal. Los pentanales forman productos de adición con aldol o bien de condensación con aldol. Los pentanoles permanecen disueltos en la lejía. El tratamiento de acuerdo con la invención con lejía elimina, además, también monóxido de carbono a partir de la mezcla de partida, de modo que se evita un deterioro del catalizador en la subsiguiente hidrogenación.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención presenta también las siguientes ventajas: es baja la inversión de capital para un sistema de aparatos para la separación de los componentes perturbadores a partir de la mezcla de n-butano/n-buteno. Los costes de funcionamiento para esta separación son pequeños. Mediante la separación del ácido fórmico se reducen los costes para el catalizador de hidrogenación. Además de ello, se reduce el riesgo de la corrosión por parte del ácido fórmico, de modo que para la construcción de las instalaciones dispuestas a  
10 continuación del lavado con lejía tales como, p. ej., columnas de destilación, intercambiadores de calor e instalación de hidrogenación, se pueden utilizar aceros económicos.

15 Todo el procedimiento para la preparación del n-butano de bajo olor consiste en la secuencia de cuatro etapas del procedimiento, a saber, extracción con bases, deshidratación mediante destilación, hidrogenación de las olefinas y opcional separación por destilación de hidrocarburos C<sub>5</sub>. El objeto de la presente invención se refiere a la extracción con bases. La secuencia de las otras tres etapas puede variarse de manera opcional.

20 En lo que sigue se describe con detalle la presente invención.

25 Materiales de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención son mezclas con contenido en monóxido de carbono a base de n-butano y butenos lineales que, en calidad de componente o componentes secundarios, presentan ácido fórmico y/o pentanal o pentanales y/o pentanoles. El contenido en butenos lineales en estas mezclas se encuentra preferiblemente por debajo de 30% en masa, en particular por debajo de 15% en masa, muy particularmente por debajo de 10% en masa. Además de ello, estas mezclas pueden presentar hidrocarburos  
30 varias veces insaturados tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, y hasta 1,5% en masa de hidrocarburos C<sub>5</sub>. El contenido en ácido fórmico se encuentra en el intervalo de 0,001 a 1% en masa, en particular en el intervalo de 0,001 a 0,1% en masa, muy particularmente en el intervalo de 0,005 a 0,010% en masa. El contenido en pentanales asciende a 0,001 hasta 1% en masa, en particular a 0,001 hasta 0,5% en masa, de manera muy particular en 0,005 hasta 0,010% en masa. El intervalo de pentanoles se encuentra en el intervalo de 0,001 a 0,5%  
35 en masa, en particular en el intervalo de 0,001 a 0,2% en masa, muy particularmente en el intervalo de 0,01 a 0,1% en masa. El contenido en monóxido de carbono en la mezcla de partida se encuentra en el intervalo de 1 a 10% en masa. Además de ello, la mezcla de partida puede contener hidrógeno molecular. La mezcla de partida puede ser monofásica o bifásica, por ejemplo con una fase líquida y una fase gaseosa. El monóxido de carbono puede ser en este caso gaseoso y/o estar disuelto, al menos en parte, en la fase líquida. De la cantidad total del monóxido de carbono, más del 90% se presenta en forma gaseosa.

40 Materiales de partida típicos para el procedimiento de acuerdo con la invención son mezclas de n-butano/n-buteno que resultan en el tratamiento de las descargas de producto de una hidroformilación de butenos lineales. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 2008 002187.3. En este procedimiento se hidroformila una mezcla de n-buteno/n-butano. Los productos y el educto que no ha reaccionado se retiran del reactor con gas de síntesis en exceso. Esta corriente gaseosa se separa en gas de síntesis, productos (pentanales y productos consecutivos de reacción) y en una mezcla n-butano/n-buteno. En este caso, en función del tipo del tratamiento por destilación, se puede separar una mezcla de productos gaseosa, líquida o tanto  
45 gaseosa como líquida.

50 En el caso de la separación por destilación en el intervalo de presiones de 0,5 MPa a 3,0 MPa resulta preferiblemente tanto una corriente de productos líquida, en la que está disuelto el gas de síntesis, como también una corriente de gas de síntesis con una elevada proporción de compuestos C<sub>4</sub>.

Tanto la corriente líquida como la corriente gaseosa pueden ser tratadas, por separado o conjuntamente, según el procedimiento de acuerdo con la invención.

55 A partir de las mezclas de n-butano/n-buteno se separan, mediante tratamiento con una lejía acuosa, de acuerdo con la invención, componentes perturbadores tales como ácido fórmico y/o pentanales y/o pentanoles.

En calidad de lejías pueden utilizarse disoluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalinotérreos. Preferiblemente, se emplean lejía de sosa y lejía de potasa, en particular lejía de sosa.

La concentración de los hidróxidos en la disolución acuosa asciende a 0,5 hasta 30% en masa, en particular a 2 hasta 5% en masa. En el caso de la lejía de sosa, el contenido en hidróxido de sodio se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 25% en masa, en particular en el intervalo de 1 a 5% en masa, de manera muy particular en el intervalo de 2,5 a 3,5% en masa.

En el caso del tratamiento con lejía, el ácido fórmico presente en la mezcla de partida se hace reaccionar para formar el correspondiente formiato. A partir de pentanales resultan principalmente productos de adición con aldol y/o productos de condensación con aldol que presentan una presión de vapor menor que los pentanales. Formiatos, productos consecutivos de reacción de los pentanales y también pentanoles son solubles en la fase acuosa.

Con el lavado con lejía tiene lugar, por lo tanto, en la fase acuosa, tanto una reacción química como una extracción de los componentes perturbadores o bien de sus productos consecutivos de reacción.

El lavado con lejía puede llevarse a cabo en uno o varios reactores con un sistema de aparatos dispuesto a continuación para la separación de fases.

Preferiblemente, el tratamiento con lejía tiene lugar en un sistema de aparatos de extracción. Pueden emplearse los aparatos de extracción conocidos por el experto tales como, por ejemplo, simples columnas de extracción, columnas de fondo perforado, columnas de cuerpos de relleno o columnas con estructuras internas en movimiento. Ejemplos de aparatos de extracción con estructuras internas en movimiento son, entre otros, el extractor de mesa giratoria y la columna Scheibel. Otro aparato, el cual se emplea en particular en el caso de elevados rendimientos para la extracción, es el denominado mezclador-decantador-extractor (mixer-settler-extractor). También pueden combinarse dos o varios extractores de un tipo constructivo igual o diferente.

Dado que tanto la reacción química como una extracción de los componentes perturbadores o bien de sus productos consecutivos de reacción tienen lugar muy rápidamente en la fase acuosa, para la purificación suficiente de las mezclas de n-butano/n-butenos son necesarias sólo unos pocos platos teóricos. Por lo tanto, la eliminación de los componentes perturbadores en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar de manera particularmente preferida en un mezclador-decantador-extractor de una sola etapa.

En calidad de mezcladores pueden emplearse, por ejemplo, inyectores, bombas centrífugas, bombas mamut, agitadores mecánicos o también mezcladores estáticos en los que se mezclan íntimamente la fase orgánica y la lejía. En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente mezcladores estáticos o bombas mezcladoras, en particular bombas centrífugas.

En calidad de decantadores pueden emplearse decantadores que hagan posible la separación de fases con el único aprovechamiento de la fuerza de la gravedad. Estos denominados decantadores por gravedad pueden también realizarse con estructuras internas como medida fomentadora de la coalescencia para el aumento del rendimiento de separación. En calidad de coadyuvantes de la coalescencia pueden emplearse, p. ej., placas, cuerpos de relleno, paquetes de tejidos o decantadores de lecho de fibras. Los decantadores por gravedad pueden realizarse como recipientes horizontales o como recipientes verticales. Alternativamente a los decantadores por gravedad pueden emplearse para la separación líquido-líquido también decantadores según el principio de la centrífuga. Mediante las fuerzas centrífugas en un tambor giratorio se separa en tal caso la fase pesada. En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente decantadores por gravedad, realizados como recipientes horizontales con estructuras internas.

Si se ha de purificar tanto una corriente líquida como una gaseosa, entonces al mezclador se le pueden disponer a continuación un lavador de gas en el que la corriente gaseosa es conducida en contracorriente a la fase líquida. Preferiblemente, en este caso se emplea una columna de cuerpos de relleno en la que la fase líquida es añadida en el tercio superior de la columna, y la corriente gaseosa lo es en el tercio inferior de la columna. La retirada de la fase gaseosa tiene lugar en el tercio superior de la columna, por encima de la adición de líquido, y la retirada de la fase líquida tiene lugar en el tercio inferior de la columna, por debajo de la adición de la fase líquida. La fase líquida procedente del lavador de gas es aportada entonces al decantador en el que tiene lugar la separación entre la fase orgánica y la acuosa.

La fase de lejía es aportada para la extracción en un paso directo o preferiblemente bajo retorno (modo de

conducción en círculo). El concentrado de formiato en el extracto (fase de recogida que abandona la extracción) se encuentra por debajo de 0,2% en masa, en particular por debajo de 0,1% en masa, muy particularmente por debajo de 0,05% en masa. Si como lejía se utiliza lejía de sosa, el extracto contiene menos de 0,2% en masa de formiato de sodio, en particular menos de 0,1% en masa, muy particularmente menos de 0,01% en masa. La concentración en productos de adición con aldol y/o de condensación con aldol de los pentanales en el extracto se encuentra por debajo de su solubilidad máxima en la lejía. La concentración de estos productos consecutivos de reacción de pentanales en el extracto se encuentra por debajo de 0,5% en masa, en particular por debajo de 0,2% en masa. La concentración de pentanoles en el extracto se encuentra por debajo de 0,5% en masa. En el caso de un modo de circulación en circuito, las concentraciones de la fase de recogida en la boca superior de la columna se limitan de manera correspondiente, de modo que los valores límite arriba mencionados no son rebasados. La relación del rendimiento (masa/masa) entre la fase de n-buteno/n-butano y la lejía oscila entre 30 a 1 y 2 a 1, preferiblemente entre 15 a 1 y 5 a 1.

La extracción se lleva a cabo a temperaturas entre 15 y 120°C, en particular entre 40 y 90°C, muy particularmente entre 60 y 80°C. La presión en la extracción corresponde al menos a la presión parcial del agua de la lejía.

En el caso de la retirada preferiblemente líquida de al menos una parte del refinado, la presión en la extracción se encuentra por encima de la presión de vapor del n-butano a la temperatura de extracción. Dado que después de la extracción tiene lugar preferiblemente un tratamiento por destilación, es conveniente llevar a cabo la extracción a una presión mayor que la destilación, con el fin de ahorrar una compresión intermedia. Preferiblemente, la presión en el sistema de aparatos de extracción se encuentra en el intervalo de 0,5 a 5,0 MPa, en particular en el intervalo de 1,5 a 3,0 MPa.

Si para la extracción se utiliza lejía de sosa, el extracto (lejía cargada) puede utilizarse como catalizador para la condensación con aldol de pentanales.

El refinado se compone principalmente de n-butano. Contiene de 1 a 30% en masa de n-butenos, en particular 5 a 15% en masa. El contenido en ácido fórmico se encuentra por debajo de 5 ppm en masa, en particular por debajo de 3 ppm en masa, muy particularmente por debajo de 1 ppm en masa. El contenido en componentes C<sub>5</sub> que contienen oxígeno, en particular pentanales, se encuentra por debajo de 1 ppm en masa. Condicionado por la solubilidad física de agua en la fase orgánica a la temperatura y presión de extracción, el refinado contiene pequeñas cantidades de agua. Además, el refinado puede contener hidrocarburos C<sub>5</sub>. En el caso de que se manifieste también una fase de refinado gaseosa, ésta se compone principalmente de gas de síntesis que contiene a los componentes arriba mencionados de manera correspondiente a sus presiones parciales.

El refinado (porciones líquida y gaseosa) se separa por destilación en hidrocarburos (principalmente hidrocarburos C<sub>4</sub>, agua y gases (principalmente gas de síntesis)). La separación tiene lugar en al menos una columna, preferiblemente en exactamente una columna. La columna de destilación está provista de un condensador en la parte superior y de un recipiente para la separación de fases. Durante la destilación, los vapores se condensan (parcialmente) y en el recipiente de separación se separan en dos fases líquidas, a saber una fase de hidrocarburos y una fase acuosa, así como, eventualmente, en una fase gaseosa. La fase acuosa y, en el caso de que esté presente, la fase gaseosa se expulsan. Como producto del sumidero se obtiene una corriente de hidrocarburos prácticamente anhidra y exenta de gas. La fase orgánica procedente del recipiente de separación se devuelve a la parte superior de la columna.

La columna de destilación presenta preferiblemente 5 a 45 platos teóricos, preferiblemente 8 a 32, y de manera particularmente preferida 12 a 22 platos teóricos.

La corriente de alimentación de la columna se añade preferiblemente entre los platos 1 y 16 (desde arriba), de manera particularmente preferida entre los platos 1 y 5. La relación de cantidad de corriente de alimentación aportada a la cantidad de vapores asciende, en función del número de platos realizados, de la concentración del agua de la corriente de alimentación a la columna y de las perezas requeridas del producto del sumidero, preferiblemente a menos de 5, preferiblemente a menos de 1. La presión de funcionamiento de la columna puede ajustarse preferiblemente entre 0,6 y 4,0 MPa (abs), preferiblemente entre 1,0 y 3,0 MPa (abs), de manera particularmente preferida entre 1,5 y 2,5 MPa (abs).

La fase gaseosa retirada del recipiente de separación se compone principalmente de gas de síntesis que contiene hidrocarburos (principalmente hidrocarburos C<sub>4</sub>) correspondientes a sus presiones parciales y agua. Esta mezcla

gaseosa puede conducirse (devolverse) en parte a una instalación de hidroformilación de C<sub>4</sub>. Puede aprovecharse como gas calefactor, materia prima para una instalación de gas de síntesis o para la obtención de hidrógeno.

5 El producto del sumidero de la columna de destilación se compone en más de 99,9%, en particular en más de 99,95% de hidrocarburos. El contenido en agua se encuentra por debajo de 20 ppm, preferiblemente por debajo de 10 ppm, de manera particularmente preferida por debajo de 1 ppm.

10 La hidrogenación tiene lugar, de acuerdo con la invención, en presencia de hidrógeno. El hidrógeno se emplea en una cantidad superior a la estequiométrica. Preferiblemente, el exceso de hidrógeno asciende a 5 hasta 20%.

La hidrogenación completa de las olefinas en el producto del sumidero, catalíticamente con hidrógeno, puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua en la fase gaseosa o líquida. Técnicamente, la hidrogenación se realiza conforme al estado conocido de la técnica, preferiblemente en catalizadores de lecho fijo en la fase líquida.

15 En calidad de catalizadores pueden emplearse, en principio, todos los catalizadores que se conocen de la bibliografía para la hidrogenación de un doble enlace olefínico. Éstos son, en particular, catalizadores que, en calidad de metales activos para la hidrogenación, presentan níquel, paladio o platino.

20 Para la hidrogenación se emplean preferiblemente catalizadores de soporte de paladio. Se utilizan preferiblemente catalizadores de soporte con 0,5 a 1,0% en masa % de paladio sobre óxidos de  $\gamma$ -aluminio de gran superficie.

25 La hidrogenación en la fase líquida se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 20 a 140°C, en particular en el intervalo de temperaturas de 40 a 100, muy particularmente en el intervalo de temperaturas de 30 a 60°C. La presión en el sistema de aparatos de hidrogenación se encuentra por encima de la presión de vapor del n-butano. Preferiblemente, la presión se encuentra entre 0,6 y 3 MPa, en particular entre 1 y 2 MPa.

30 La hidrogenación puede llevarse a cabo en uno o, preferiblemente, en varios reactores. Si la hidrogenación se realiza en dos reactores conectados uno tras otro, el primero es hecho funcionar preferiblemente en un modo de funcionamiento en bucle y el segundo en un paso directo.

El producto de salida de la hidrogenación contiene menos de 1000 ppm en masa-ppm de olefinas, preferiblemente menos de 500 ppm en masa-ppm de olefinas, de manera particularmente preferida menos de 200 ppm en masa-ppm.

35 Opcionalmente, a partir del producto de salida de la hidrogenación pueden separarse mediante destilación, en otra columna, pequeñas cantidades de hidrocarburos C<sub>5</sub> e hidrógeno disuelto.

La invención se ha de explicar con ayuda de diagramas de instalaciones. Para ello muestran:

40 La Fig. 1: instalación para la extracción de lejía de acuerdo con la invención para el tratamiento de mezclas de partida líquidas;

la Fig. 2: instalación para la extracción de lejía de acuerdo con la invención para el tratamiento de mezclas de partida bifásicas;

45 la Fig. 3: instalación para deshidratación por destilación;

la Fig. 4: instalación para la hidrogenación de la corriente de olefinas y para la separación por destilación de hidrocarburos C<sub>5</sub>.

50 En la figura 1 se representa la extracción de acuerdo con la invención para el caso de que la mezcla de partida se presente exclusivamente de forma líquida. La mezcla de partida, que contiene monóxido de carbono, n-butano, n-buteno, pequeñas cantidades de ácido fórmico y compuestos C<sub>5</sub> con contenido en oxígeno, se aporta al mezclador M1 y aquí se mezcla con la lejía de extracción (2). La mezcla bifásica (3) es aportada al decantador B1. En el decantador B1 tiene lugar la separación de fases, siendo expulsado el extracto (6) como fase acuosa, cargada con las impurezas a separar. Una parte del extracto (6) puede ser devuelta al mezclador eventualmente como corriente de circuito (no representado). El refinado líquido (5) (principalmente una mezcla de n-butano/n-butenos) es aportado para el secado por destilación K2 (en la figura 3).

La figura 2 muestra una variante del procedimiento de la extracción, en la que el material de partida se compone de una corriente parcial líquida (1a) y una corriente parcial gaseosa (1b). La corriente gaseosa contiene, junto a n-butano, n-butenos, pequeñas cantidades de ácido fórmico y, eventualmente, compuestos C<sub>5</sub> con contenido en oxígeno conforme a las presiones parciales de los componentes, predominantemente gas de síntesis, es decir, monóxido de carbono e hidrógeno. Como en la Figura 1, la corriente de partida líquida (1a) es aportada al mezclador M1 y aquí se mezcla con la lejía de extracción (2). La mezcla bifásica (3) es aportada al lavador K1. En el lavador se lava o bien se extrae la corriente de partida gaseosa (1b) en contracorriente con la mezcla líquida (3). El extracto gaseoso (5a), ampliamente exento de las impurezas perturbadoras, se retira en la parte superior del lavador K1 y se aporta al secado por destilación K2 (en la figura 3). La corriente líquida bifásica (4) se retira en la parte inferior del lavador K1 y se aporta al decantador B1. En el decantador B1 tiene lugar de nuevo la separación de fases, siendo expulsado el extracto (6) en forma de fase acuosa, cargada con las impurezas a separar. Una parte del extracto (6) es eventualmente aportada de nuevo como corriente de circuito al mezclador (no representado). El refinado líquido (5b) es aportado de nuevo al secado por destilación K2 (en la figura 3). La parte inferior del lavador K1 puede estar opcionalmente realizada también de manera que el decantador B1 esté integrado en el lavador K1 y la separación de fases de las corrientes líquidas (5b) y (6) tenga lugar en el lavador (no representado).

En la figura 3 está representado el secado por destilación del refinado en la columna K2. La corriente de refinado líquida (5) o bien la corriente de refinado líquida (5b) y la corriente de refinado gaseosa (5a) son introducidas en la parte superior de la columna de destilación K2. El vapor (7) de la columna K2 se condensa (parcialmente) (no representado el condensador), y el condensado que resulta en este caso se separa en el recipiente B2 en una fase gaseosa (9), una fase acuosa líquida (10) y una fase orgánica líquida (8). La fase gaseosa (9) (principalmente gas de síntesis) y la fase acuosa (10) son expulsadas, mientras que la fase orgánica (8) es aportada de nuevo a la parte superior de la columna K2. Como producto del sumidero (11) de la columna K2 se retira una mezcla de hidrocarburos prácticamente anhídrica y se aporta a la hidrogenación (en la figura 4).

En la figura 4 están representadas la hidrogenación de la corriente de olefinas así como la separación por destilación de los hidrocarburos C<sub>5</sub>. Las olefinas en la corriente (11) se hidrogenan en los reactores R1 y R2. (La aportación de hidrógeno a los reactores de hidrogenación y separación del gas de escape no están representadas en la figura 4). El producto de salida del reactor (13) se alimenta a la columna de destilación K3. El vapor (14) de la columna K3 se condensa (no está representado el condensador), y el condensado que resulta en este caso se separa en el recipiente B3 en una fase gaseosa y en una fase líquida. La fase gaseosa (15) se compone predominantemente de hidrógeno y es expulsada. La fase líquida se compone de n-butano casi puro. Una parte de la fase líquida se retira con la corriente (16) como producto diana, mientras que la otra parte (17) se conduce como reflujo a la columna K3. En calidad de producto del sumidero (18) resultan pequeñas cantidades de hidrocarburos C<sub>5</sub> y, eventualmente, trazas de otros compuestos de alto punto de ebullición.

Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención, sin limitar el alcance de aplicación que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

#### **Ejemplo 1: Separación de ácido fórmico mediante extracción con lejía**

##### Instalación de ensayo:

Los ensayos para la separación de trazas de ácido fórmico mediante extracción o bien lavado con lejía se llevaron a cabo en una instalación de ensayo de laboratorio que consistía esencialmente en una unidad dosificadora y de extracción. La pieza clave de la instalación de laboratorio era la unidad de extracción en forma de un reactor de doble camisa a base de acero noble de una longitud de 1,3 m y un diámetro de 25 mm que fue llenado por completo con perlas de vidrio de 3 mm. Con el fin de mejorar la mezclado de la fase orgánica con la lejía de sosa acuosa, el reactor fue provisto de un circuito. Para la recirculación en circuito se ocupó una bomba mezcladora de reacción instalada delante del reactor. La lejía de sosa, en calidad de medio de extracción o bien de lavado, se aportó dosificadamente de forma directa a la bomba mezcladora de reacción. Para la separación de la fase orgánica y de la fase acuosa se instaló detrás del reactor un recipiente de separación de 2 litros.

Como educto se utilizó una mezcla de butano/buteno con 10% en masa de butenos, que fue combinada con 500 ppm de ácido fórmico. La mezcla de partida se retiró de un colector de carga previa a presión de 30 l y se condujo al reactor con una bomba Lewa. Poco antes del reactor se añadió por mezclado a la mezcla de partida de la

tubería CO a través de un caudalímetro de masas. Detrás de la unidad de extracción se condujo la mezcla a una cuba de producto de 50 l. Una corriente parcial de la mezcla se condujo y analizó en el recipiente de separación de 2 l.

5 Realización del ensayo:

Una mezcla de n-butano/buteno con un contenido en ácido fórmico de 500 ppm se condujo con un caudal de 650 ml/h desde el colector de carga previa de 30 l en presencia de lejía de sosa y CO por medio de una bomba de la reacción a tres temperaturas de 40, 60 y 80°C por encima de la unidad de extracción (columna de lavado).

10 La lejía de sosa al 25% (70 ml/h) utilizada como medio de lavado y el CO (500 Nml/h) se aportaron directamente a la bomba de la reacción. Después de la separación de fases, se analizó la fase orgánica y se determinó el contenido residual en ácido fórmico. En el caso de dos ensayos se determinaron adicionalmente los contenidos en H<sub>2</sub>O en la fase orgánica.

15 La relación en volumen de la fase orgánica o fase acuosa se encontraba en todos los ensayos en alrededor de 10 a 1.

Resultados:

20 Los resultados de los ensayos para la eliminación de ácido fórmico mediante lavado están recopilados en la Tabla 1.

Ensayo nº		1	2	3	4
	Unidad				
<b>Eductos:</b>					
n-butano/buteno	ml/h	650	650	650	650
HCOOH en HC C4	ppm	500	500	500	500
CO	ml/h	500	500	500	500
NaOH (al 25%)	ml/h	70	70	70	70
Temperatura	°C	42	60	70	80
Presión	bar	20	20	20	20
Circuito	l/h	150	150	150	150
<b>Análisis:</b>					
HCOOH	ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 10 ppm
valor del pH antes		13,0	13,0	13,0	13,0
valor del pH después		12,9	13,0	13,0	13,0
H <sub>2</sub> O en HC C4	ppm	50	45	55	60

25 Tabla 1: resultados de los ensayos para separar ácido fórmico mediante extracción con lejía

Como se puede deducir de la Tabla 1 (Ensayos 1 a 4), el ácido fórmico es separado prácticamente por completo en la fase orgánica mediante el lavado con NaOH en el intervalo de temperaturas entre 40 y 80°C. Los contenidos en ácido fórmico de 500 ppm en la mezcla de butano/buteno se reducen, después del lavado, a contenidos residuales de < 5 ppm (límite de detección del método analítico utilizado).

30

**Ejemplo 2: Hidrogenación de n-butenos en presencia de ácido fórmico**

35 Un refinado III procedente de la cadena de C<sub>4</sub> de la solicitante que, junto a las parafinas C<sub>4</sub> n-butano (72,3% en masa) e isobutano (0,1% en masa) contenía alrededor de 27,6% en masa de n-butenos, se mezcló con 100 ppm de ácido fórmico y, a continuación, se hidrogenó en un reactor con circuito de laboratorio. En calidad de catalizador se utilizó un catalizador de soporte H14814 con contenido en Pd de Degussa con 0,5% en masa de paladio sobre óxido de  $\gamma$ -aluminio.

5 Cada hora se hicieron pasar 200 ml de educto a una temperatura de 45°C y una presión de 12 bar sobre 5 g de catalizador, de manera correspondiente a un valor LHSV de alrededor de 27 h<sup>-1</sup>. El valor LHSV (velocidad espacial horaria de líquido) sirve como medida para la carga del catalizador. Al comienzo del ensayo, después de alrededor de 8 horas, se determinó una conversión de n-buteno de alrededor de 97,1%. Con la continuación de la hidrogenación continua se redujo paulatinamente la conversión en las primeras 100 horas. Después de un tiempo de ensayo de alrededor de 150 horas, se alcanzó un estado estacionario con una conversión de alrededor de 86,7%. Estos valores de conversión se mantienen constantes hasta la finalización del ensayo después de 500 horas.

10 **Ejemplo 3: Hidrogenación de n-butenos sin ácido fórmico**

Un refinado III, de la misma composición que en el Ejemplo 2, pero sin trazas de ácido fórmico, se hidrogenó en un reactor con circuito de laboratorio bajo las mismas condiciones de reacción (mismo catalizador, caudal, temperatura y presión) que en el Ejemplo 2.

15 Bajo las condiciones elegidas se determinó, después de una fase de arranque de un tiempo de ensayo de alrededor de 50 horas en estado estacionario, una conversión de 97,8%, correspondiente a un contenido residual en n-butenos de 0,6% en masa. Esta elevada conversión se mantuvo constante hasta la finalización del ensayo después de 500 horas.

20 Una comparación de las conversiones de n-butenos con y sin ácido fórmico en el educto demuestra que en presencia de ácido fórmico se puede comprobar un claro retroceso de la conversión hasta un valor constante.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la preparación de n-butano de bajo olor mediante hidrogenación catalítica de una mezcla de partida,
- 5 a) conteniendo la mezcla de partida, junto a n-butano, n-buteno y monóxido de carbono, al menos uno de los siguientes componentes:
- hasta 1% en masa de ácido fórmico,
  - hasta 1% en masa de pentanales,
  - hasta 0,5% en masa de pentanoles,
- 10 b) tratando la mezcla de partida, en el intervalo de temperaturas de 15 a 120°C, con una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en el intervalo de concentraciones de 0,5 a 30% en masa,
- c) y sometiendo la mezcla de partida a continuación a una hidrogenación catalítica.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso de la disolución acuosa se trata de lejía de sosa en el intervalo de concentraciones de 0,5 a 2,5% en masa.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el tratamiento con la disolución acuosa se lleva a cabo en un intervalo de presiones de 0,5 a 5 MPa.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado por que la proporción del monóxido de carbono en la mezcla de partida asciende a 1 hasta 10, preferiblemente a 2 hasta 7 por ciento en masa.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de partida contiene hidrógeno.
- 25 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la extracción se lleva a cabo en una unidad de mezclador-decantador.
- 30 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que como mezclador se emplea un mezclador estático.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como mezclador se emplea una bomba, en particular una bomba centrífuga.
- 35 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la extracción se lleva a cabo en una columna de extracción.
- 40 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de n-butano/n-buteno extraída se retira del sistema de aparatos de extracción, en su totalidad o en parte, en forma de un líquido.
- 45 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrogenación en fase líquida se lleva a cabo en un catalizador de paladio en el intervalo de temperaturas de 20 a 140°C y en el intervalo de presiones de 0,6 a 3 MPa.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de n-butano/n-buteno extraída se deshidrata por destilación.
- 50 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el producto de salida de la hidrogenación se deshidrata por destilación.
- 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que hidratos de carbono C<sub>5</sub> se separan por destilación.
- 55 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que como mezcla de partida se emplea una corriente procedente de una instalación de hidroformilación de C<sub>4</sub>.

FIG. 1

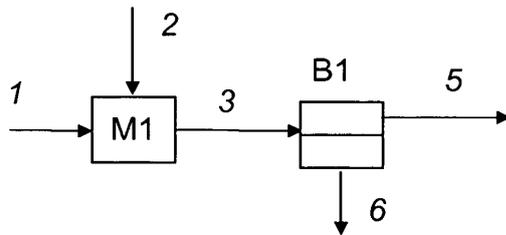


FIG. 2

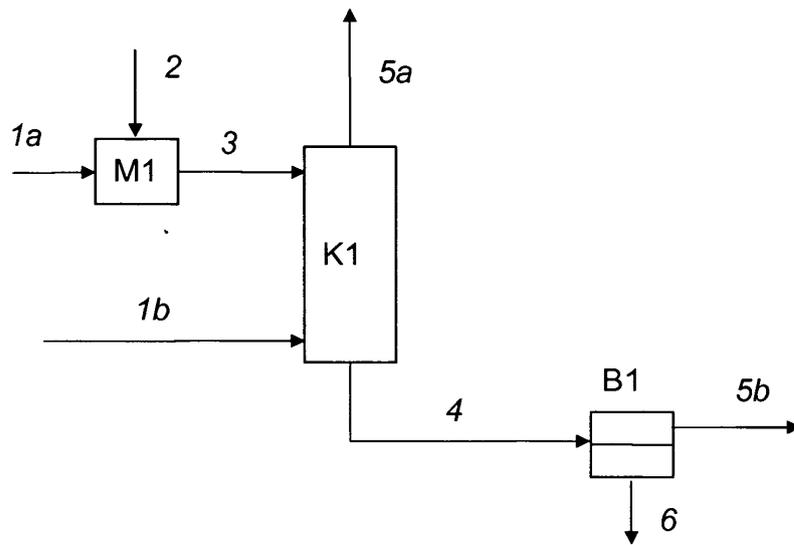


FIG. 3

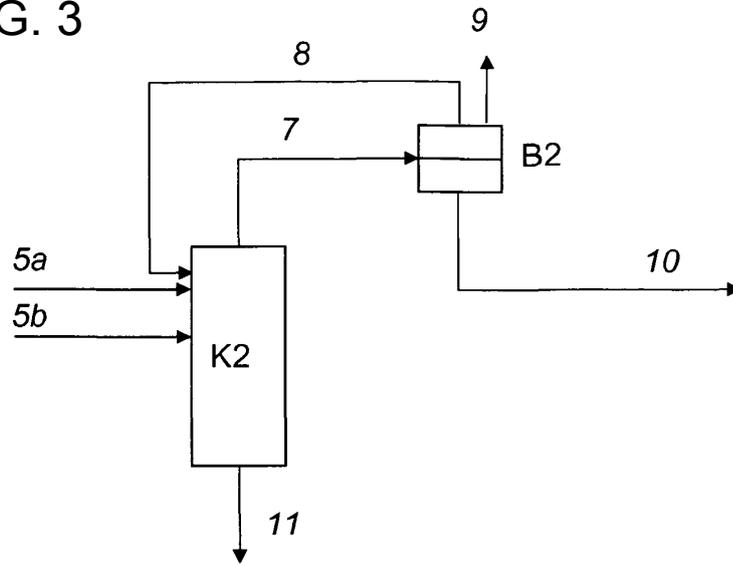


FIG. 4

