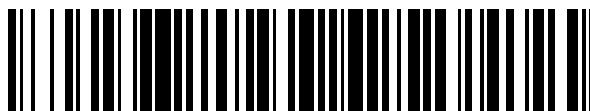


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 914**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 5/48</b>	(2006.01)
<b>C07C 7/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/04</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 19/24</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 27/057</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 8/00</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2014 PCT/IB2014/065930**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075597**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2014 E 14802203 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 3071539**

54 Título: **Operación de ODH intrínsecamente segura**

30 Prioridad:

**21.11.2013 CA 2833822**

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

**22.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIMANZHENKOV, VASILY;  
GAO, XIAOLIANG;  
FOY, EDWARD CHRISTOPHER;  
KUSTOV, LEONID;  
KUCHEROV, ALEKSEY y  
FINASHINA, ELENA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 655 914 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

Operación de ODH intrínsecamente segura

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un reactor de deshidrogenación oxidativa y a un proceso que tiene seguridad mejorada. Existe una cantidad significativa de materia sobre la deshidrogenación oxidativa de alcanos y alquenos. Normalmente, el proceso implica pasar una corriente de uno o más alcanos sobre un catalizador de deshidrogenación oxidativa a temperaturas de aproximadamente 300 °C a 750 °C en presencia de oxígeno o un gas que contiene oxígeno. Debe tenerse mucho cuidado para evitar que la mezcla de alimentación del reactor alcance un límite explosivo. Adicionalmente es muy deseable eliminar cualquier oxígeno residual de la corriente de producto ya que este podría conducir a un incendio del proceso.

15 **Antecedentes de la técnica**

Existen numerosas patentes de Estados Unidos asignadas a la Petro-Tex Chemical Corporation otorgadas a finales de la década de 1960 que divulgan el uso de varias ferritas en un craqueador de vapor para producir olefinas a partir de parafinas. Las patentes incluyen las patentes de Estados Unidos 3.420.911 y 3.420.912 a nombre de Woskow et al. Las patentes enseñan a introducir ferritas tales como ferritas de cinc, cadmio, y manganeso (es decir, óxidos mixtos con óxido de hierro). Las ferritas se introducen en una zona de deshidrogenación a una temperatura de aproximadamente 250 °C hasta aproximadamente 750 °C a presiones menores de 100 psi (689,476 kPa) durante un tiempo menor de 2 segundos, normalmente de 0,005 a 0,9 segundos. La reacción parece tener lugar en presencia de vapor, que puede tender a desplazar el equilibrio en la dirección "equivocada". Adicionalmente, la reacción no tiene lugar en presencia de un catalizador.

El documento GB 1.213.181, que parece corresponder en parte a las patentes de Petro-Tex anteriores, divulga que la ferrita de níquel se puede usar en el proceso de deshidrogenación oxidativa. Las condiciones de reacción son comparables a las de las patentes de Petro-Tex anteriormente mencionadas.

En las patentes de Petro-Tex, la ferrita de metal (por ejemplo,  $MFeO_4$  donde, por ejemplo, M es Mg, Mn, Co, Ni, Zn o Cd) se hace circular a través de la zona de deshidrogenación y a continuación hasta una zona de regeneración donde la ferrita se reoxida y a continuación se alimenta de nuevo a la zona de deshidrogenación.

Es interesante mencionar que la ferrita reversible absorbe y libera oxígeno.

La patente de Estados Unidos 6.891.075 otorgada el 10 de mayo de 2005 a Liu, asignada a Symyx Technologies, Inc. enseña un catalizador para la deshidrogenación oxidativa de una parafina (alcano) tal como etano. La materia prima gaseosa comprende al menos el alcano y oxígeno, pero puede incluir también diluyentes (tales como argón, nitrógeno, etc.) u otros componentes (tales como agua o dióxido de carbono). El catalizador de deshidrogenación comprende al menos aproximadamente un 2 % en peso de NiO y una amplia gama de elementos diferentes, por ejemplo, Nb, Ta, y Co. Aunque NiO está presente en el catalizador, no parece ser la fuente del oxígeno para la deshidrogenación oxidativa del alcano (etano).

La patente de Estados Unidos 6.521.808, otorgada el 18 de febrero de 2003 a Ozkan, et al, asignada a la Ohio State University enseña catalizadores soportados por sol gel para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno. El catalizador parece ser un sistema metálico mixto tal como Ni-Co-Mo, V-Nb-Mo posiblemente dopado con pequeñas cantidades de Li, Na, K, Rb, y Cs sobre un soporte mixto de óxido de sílice/óxido de titanio. De nuevo, el catalizador no proporciona el oxígeno para la deshidrogenación oxidativa, en su lugar, el oxígeno gaseoso está incluido en la alimentación.

La patente de los Estados Unidos 4.450.313, otorgada el 22 de mayo de 1984 a Eastman et al., cedida a Phillips Petroleum Company, divulga un catalizador de la composición  $LiO-TiO_2$ , que se caracteriza por una baja conversión del etano que no supera el 10 %, a pesar de una selectividad bastante alta al etileno (92 %). El mayor inconveniente de este catalizador en la alta temperatura del proceso de la deshidrogenación oxidativa, que está cercana o superior a 650 °C.

La preparación de un catalizador con soporte de utilidad para la oxideshidrogenación a baja temperatura de etano a etileno se divulga en la patente de Estados Unidos 4.596.787 A, otorgada el 24 de junio de 1986, cedida a Union Carbide Corp. Un catalizador con soporte para la oxideshidrogenación de etano a etileno en fase gaseosa a baja temperatura se prepara (a) preparando una solución precursora que tiene partes solubles e insolubles de compuestos metálicos; (b) separando la parte soluble; (c) impregnando un soporte de catalizador con la parte soluble y (d) activando el soporte impregnado para obtener el catalizador. El catalizador calcinado tiene la composición  $Mo_aV_bNb_cSb_dX_e$ . X no es nada o Li, Sc, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, Y, Ta, Cr, Fe, Co, Ni, Ce, La, Zn, Cd, Hg, Al, Ti, Pb, As, Bi, Te, U, Mn y/o W; a es 0,5-0,9, b es 0,1-0,4, c es 0,001-0,2, d es 0,001-0,1, e es 0,001-0,1 cuando X está presente.

- Otro ejemplos de oxideshidrogenación de etano a etileno a baja temperatura utilizando un catalizador de óxido calcinado que contiene molibdeno, vanadio, niobio y antimonio se describe en la patente de Estados Unidos 4.524.236 A, del 18 de junio de 1985, y 4.250.346 A, del 10 de febrero de 1981, cedidas ambas a Union Carbide Corp. El catalizador calcinado contiene  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Sb}_d\text{X}_e$  en la forma de óxidos. El catalizador se prepara a partir de una solución de compuestos solubles y/o complejos y/o compuestos de cada uno de los metales. El catalizador seco se calcina calentando a 220-550 °C en aire u oxígeno. Las soluciones del precursor de catalizador pueden ser compatibles con un soporte, por ejemplo, sílice, óxido de aluminio, carburo de silicio, circonio, titanio o mezclas de estos. La selectividad al etileno puede ser mayor del 65 % para un 50 % de conversión de etano.
- Las patentes de Estados Unidos 6.624.116, otorgada el 23 de septiembre de 2003 a Bharadwaj, et al. y 6.566.573 otorgada el 20 de mayo de 2003 a Bharadwaj, et al., cedidas ambas a Dow Global Technologies Inc. divulgan sistemas monolíticos de Pt-Sn-Sb-Cu-Ag que se han sometido a ensayo en un régimen autotérmico a  $T > 750$  °C, la mezcla de gas de partida contenía hidrógeno ( $\text{H}_2$ :  $\text{O}_2 = 2: 1$ , GHSV = 80.000  $\text{h}^{-1}$ ). La composición catalizadora es diferente de la de la presente invención y la presente invención no contempla el uso de hidrógeno molecular en la alimentación.
- Las patentes de Estados Unidos 4.524.236 otorgada el 18 de junio de 1985 a McCain cedida a Union Carbide Corporation y 4.899.003, otorgada el 6 de febrero de 1990 a Manyik et al, cedida a Union Carbide Chemicals y Plastics Company Inc. divulga catalizadores de óxidos metálicos mixtos de V-Mo-Nb-Sb. A 375-400° C, la conversión del etano alcanzó un 70 % con la selectividad cercana a 71-73 %. Sin embargo, estos parámetros solo se alcanzaron a velocidades espaciales muy bajas por hora de gas, menos de 900  $\text{h}^{-1}$  (es decir, 720  $\text{h}^{-1}$ ).
- La patente japonesa 07053414 enseña un catalizador con soporte de sílice de la fórmula  $\text{Mo}_1.\text{V}_{0,3}\text{Nb}_{0,12}\text{Te}_{0,23}\text{O}_n$  donde n satisface la valencia del catalizador para la deshidrogenación de etano.
- La patente de Estados Unidos 7.319.179 otorgada el 15 de enero de 2008 a Lopez-Nieto et al. cedida al Consejo Superior de Investigaciones Científicas y a la Universidad Politécnica de Valencia, divulga catalizadores de óxido de Mo-V-Te-Nb-O que proporcionan una conversión de etano de 50-70 % y una selectividad al etileno de hasta el 95 % (a un 38 % de conversión) a 360-400 °C. Los catalizadores tienen una fórmula empírica  $\text{MoTe}_h\text{V}_i\text{Nb}_j\text{A}_k\text{O}_x$ , donde A es un quinto elemento de modificación. El catalizador es un óxido mixto calcinado (al menos de Mo, Te, V y Nb), opcionalmente con soporte de: (i) sílice, alúmina y/o titanio, preferentemente sílice al 20-70 % del catalizador con soporte total o (ii) carburo de silicio. El catalizador con soporte se prepara mediante métodos de precipitación convencionales a partir de soluciones, secando el precipitado y a continuación calcinándolo.
- La preparación de la composición de Mo-Te-V-Nb se describe en el documento WO 2005058498 A1, publicado el 30 de junio de 2005 (que corresponde a la solicitud publicada de Estados Unidos 2007149390A1). La preparación del catalizador implica preparar una suspensión combinando un transportador cerámico inerte con al menos una solución que comprende especies iónicas de Mo, V, Te, y Nb, secando la solución para obtener un producto particulado, precalcinando el producto seco a 150-350 °C en una atmósfera que contiene oxígeno y calcinando el producto seco a 350-750 °C en atmósfera inerte. El catalizador preparado presenta la actividad y la selectividad en la reacción de oxidación comparables a las del catalizador que no tiene soporte.
- Un proceso para la preparación de etileno a partir de alimentación gaseosa que comprende etano y oxígeno, que implica la puesta en contacto del alimento con un catalizador de óxido mixto que contiene vanadio, molibdeno, tántalo y telurio en un reactor para formar el efluente del etileno se divulga en el documento WO 2006130288 A1, del 7 de diciembre de 2006, cedida a Celanese Int. Corp. El catalizador tiene una selectividad para el etileno del 50-80 % permitiendo por tanto la oxidación del etano para producir etileno y ácido acético con una elevada selectividad. El catalizador tiene la fórmula  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Ta}_{0,1}\text{Te}_{0,3}\text{O}_z$ . El catalizador está opcionalmente soportado en un soporte seleccionado entre dióxido de silicio poroso, dióxido de silicio a punto de ignición, tierra de diatomeas, gel de sílice, dióxido de aluminio poroso y no poroso, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de torio, dióxido de lantano, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de estaño, dióxido de cerio, óxido de cinc, óxido de boro, nitruro de boro, carburo de boro, fosfato de boro, fosfato de circonio, silicato de aluminio, nitruro de silicio, carburo de silicio, y vidrio, carbono, fibra de carbono, carbono activado, óxido metálico o redes metálicas y los monolitos correspondientes; o está encapsulado en un material (preferentemente dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), trióxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, los métodos de preparación de las composiciones soportadas implican los procedimientos de la química por vía húmeda (las soluciones se impregnan en el soporte sólido y a continuación los materiales se secan y calcinan).
- La patente de los Estados Unidos 5.202.517 otorgada el 13 de abril de 1993 a Minet et al., cedida a Medalert Incorporated enseña un tubo cerámico para su uso en la deshidrogenación convencional de etano a etileno. El "tubo" es una membrana cerámica, el etano fluye por el interior del tubo y el hidrógeno se difunde al exterior del tubo para mejorar la cinética de reacción. La cerámica reactiva tiene 5 micrómetros de espesor sobre un soporte con un espesor de 1,5 a 2 mm.
- La patente 6.818.189 otorgada el 16 de noviembre de 2004 a Adris et al., cedida a SABIC enseña en el pasaje que

une las páginas 9 y 10 un proceso en el que aglomerados cerámicos se empaquetan alrededor de un reactor tubular y diferentes reactivos fluyen alrededor del exterior y el interior del tubo. La patente se dirige a la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

5 La patente de Estados Unidos 3.904.703, otorgada el 9 de septiembre de 1975 a Lo et al., cedida a El Paso Products Company enseña un reactor oxidativo dividido en zonas o capas en el que después de una zona para la deshidrogenación oxidativa existe una "zona de oxidación" a la que sigue una zona de deshidrogenación para oxidar el hidrógeno a agua. Tras la zona de oxidación existe un lecho de adsorción para eliminar el agua de los reactivos antes de que entren en una zona de deshidrogenación posterior. Esto es para reducir el impacto del agua sobre los catalizadores de deshidrogenación corriente abajo.

15 La solicitud de patente de Estados Unidos 2010/0256432 publicada el 7 de octubre de 2010 a nombre de Arnold et al., cedida a Lummus divulga en los párrafos 86-94 métodos para eliminar el oxígeno residual de la corriente de producto. Se puede añadir un combustible tal como hidrógeno o un hidrocarburo a la corriente de producto para eliminar el oxígeno residual. La patente se refiere a un catalizador, pero no divulga su composición. Como se ha ensañado anteriormente, puede ser necesario tratar posteriormente la corriente de producto para eliminar el agua.

20 La patente de Estados Unidos 8.394.345 otorgada el 12 de marzo de 2013 a Dieterle et al., cedida a BASF puede ser representativa de la estrategia actual. La patente es para un proceso para la oxidación catalítica parcial de un hidrocarburo a un producto final tal como propeno a acroleína o ácido acrílico. El proceso parece funcionar fuera de los límites explosivos del propileno (Col 32 - 33). Adicionalmente, la corriente de producto final contiene pequeñas cantidades de oxígeno (1,5 a 3,5 % en vol. Col. 37 línea 10). El contenido de oxígeno residual en el producto final (ácido acrílico) no parece ser un problema para los inventores. La patente enseña, más allá de la presente invención, en lugar de regenerar el catalizador in situ, su sustitución con un nuevo catalizador.

25 La patente de Estados Unidos 7.998.438 otorgada el 16 de agosto de 2011 a Weis, cedida a GRT, Inc. enseña un proceso de acoplamiento de hidrocarburos inferiores para producir hidrocarburos superiores que implica la halogenación (bromación) seguida por una eliminación oxidativa de halógenos y el acoplamiento de compuestos intermedios para producir el producto final. La patente es de interés ya que enseña una alimentación inversa hacia adelante para quemar el coque de uno de los catalizadores utilizados en el proceso. La patente enseña además a recircular producto a través de la zona de reacción para eliminar el oxígeno residual.

35 Se lo conoce desde al menos tan pronto como con el 7 de octubre de 2010, la fecha de publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2010/0256432, cómo eliminar el oxígeno residual de la corriente de producto de un proceso de deshidrogenación oxidativa. Sin embargo, la estrategia ha sido consumir el oxígeno quemando hidrocarburos o hidrógeno. Esto es caro y reduce los rendimientos y la selectividad para el hidrocarburo deseado.

40 El documento WO02/30856 divulga un proceso de producción de una olefina mediante hidrocarburos autocraqueantes en presencia de oxígeno en el cual se controla el riesgo de explosión. La presente invención busca proporcionar un medio sencillo para reducir el contenido de oxígeno en una corriente de producto procedente de una reacción de deshidrogenación oxidativa pasando la corriente sobre un lecho de catalizador, para extraer el oxígeno de la corriente de producto y proporcionar, al menos parcialmente, una fuente de oxígeno para el catalizador.

### 45 Descripción de la Invención

La presente invención proporciona un proceso para la deshidrogenación oxidativa catalítica de uno o más alcanos  $C_{2-4}$  que comprende n prerreactores para la deshidrogenación oxidativa de dichos alcanos en presencia de un sistema catalizador de deshidrogenación oxidativa de un óxido metálico mixto que captura oxígeno en el catalizador, donde n es un número entero de 2 o más, y uno o más reactores oxidativos principales posteriores que comprenden:

- 50 i) pasar una corriente de alimentación que comprende dichos uno o más alcanos  $C_{2-4}$  a través de uno o más de n-1 de los prerreactores a una temperatura de 300 °C a 500 °C y una presión de 3,447 kPag a 689,47 kPag (0,5 a 100 psig) para deshidrogenar, al menos una parte de la corriente de alimentación hasta que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa está agotado de oxígeno reactivo;
- 55 ii) desviar la corriente de alimentación del(de los) prerreactor(es) en el que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa tiene el oxígeno reactivo agotado a un prerreactor en el que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa está prácticamente saturado con oxígeno reactivo;
- 60 iii) pasar la corriente de producto desde dicho(s) n-1 prerreactor(es) junto con alimentación de oxígeno adicional a uno o más reactores corriente abajo a una temperatura de 300 °C a 500 °C y una presión de 3,447 kPag a 689,47 kPag (0,5 a 100 psig) para la deshidrogenación oxidativa de dicho uno o más alcanos  $C_{2-4}$ ;
- 65 iv) eliminar una corriente de producto de dicho uno o más reactores corriente abajo que comprende los correspondientes alquenos  $C_{2-4}$ , alcanos  $C_{2-4}$  sin reaccionar, oxígeno y agua [vapor] sin reaccionar y pasarla a través de uno o más prerreactores con el oxígeno reactivo agotado a una temperatura de 50 °C a 300 °C y una presión de 3,447 kPag a 689,46 kPag (0,5 a 100 psig) para complejar el oxígeno en la corriente de producto y aumentar la saturación del oxígeno reactivo del catalizador de deshidrogenación oxidativa y recuperar una corriente de producto prácticamente exenta de oxígeno;

v) continuar la etapa iv) hasta que:

a) haya otro prerreactor más con el oxígeno reactivo agotado a través del cual se está pasando la corriente de producto; o

b) el catalizador de la deshidrogenación oxidativa en el prerreactor está prácticamente complejado con oxígeno reactivo;

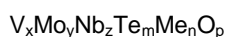
vi) cambiar el flujo de corriente de producto desde el prerreactor anterior que tiene agotado el oxígeno a un prerreactor que tiene el oxígeno reactivo más agotado; y

vii) si es necesario, saturar completamente el catalizador de la degradación oxidativa en el prerreactor agotado de oxígeno anteriormente reactivo con oxígeno reactivo; y

viii) poner en línea el prerreactor que anteriormente tenía agotado el oxígeno.

En una realización adicional, el catalizador de la deshidrogenación oxidativa en cualquier reactor se selecciona de forma independiente entre el grupo que consiste en:

i) catalizadores de la fórmula



en la que Me es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; y

x es de 0,1 a 3 con la condición de que cuando Me está ausente x es mayor de 0,5;

y es de 0,5 a 1,5;

z es de 0,001 a 3;

m es de 0,001 a 5;

n es de 0 a 2

y p es un número que satisface el estado de valencia del catalizador de óxido mixto

ii) catalizadores de la fórmula



en la que:

a es de 0,75 a 1,25, preferentemente de 0,90 a 1,10;

b es de 0,1 a 0,5, preferentemente de 0,25 a 0,3;

c es de 0,1 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,3;

e es de 0,1 a 0,3, preferentemente de 0,1 a 0,2, y

d se determina mediante los estados de oxidación de los otros elementos

En una realización adicional, dicho uno o más reactores corriente abajo se hacen funcionar a una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) que será de 500 a 30000 h<sup>-1</sup>, preferentemente mayor de 1000 h<sup>-1</sup>.

En una realización adicional, los prerreactores son reactores de lecho fijo y el catalizador de deshidrogenación oxidativa esta soportado sobre un soporte de óxido metálico inerte.

En una realización adicional dicho uno o más reactores corriente abajo se seleccionan entre el grupo que consiste en reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho en ebullición y reactores de membrana cerámica.

En una realización adicional, el proceso tiene una selectividad para dicho uno o más alquenos C<sub>2-4</sub> de más de 85 %, preferentemente más de 95 %.

En una realización adicional dicho al menos uno o más alcanos C<sub>2-4</sub> es etano.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un aparato y un proceso de flujo para llevar a cabo la invención.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de un reactor principal en el que tiene lugar la deshidrogenación oxidativa sobre la superficie de los tubos cerámicos.

La Figura 3 es un diagrama esquemático de un reactor principal en el que tiene lugar la deshidrogenación oxidativa sobre la superficie de los tubos cerámicos.

La Figura 4 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la formación de etileno en función del tiempo a 375 °C y 400 °C después del cambio del flujo de gas [aire → etano] para un catalizador de Mo<sub>1</sub>-V<sub>0,3</sub>-Nb<sub>0,2</sub>-Te<sub>0,1</sub>-O<sub>x</sub> con un 80 % de TiO<sub>2</sub> como soporte.

La Figura 5 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la formación de CO<sub>2</sub> en función del tiempo a 375 °C y 400 °C después del cambio del flujo de gas [aire → etano]; para un catalizador de Mo<sub>1</sub>-V<sub>0,3</sub>-Nb<sub>0,2</sub>-Te<sub>0,1</sub>-O<sub>x</sub> con un 80 % de TiO<sub>2</sub> como soporte.

5 La Figura 6 muestra la selectividad de la formación de etileno en función del tiempo a 375 °C y 400 °C después del cambio del flujo de gas [aire → etano]; para un catalizador de Mo<sub>1</sub>-V<sub>0,3</sub>-Nb<sub>0,2</sub>-Te<sub>0,1</sub>-O<sub>x</sub> con 80 % de TiO<sub>2</sub> como soporte.

La Figura 7 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la eliminación de O<sub>2</sub> de la mezcla de gas modelo mediante el catalizador prerreducido de Mo<sub>1</sub>-V<sub>0,3</sub>-Nb<sub>0,2</sub>-Te<sub>0,1</sub>-O<sub>x</sub> soportado en 80 % de TiO<sub>2</sub> a 270 °C y 400 °C.

10 La Figura 8 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la formación de CO<sub>2</sub> (A) y CO (B) tras alimentar la mezcla de gas modelo mediante el catalizador prerreducido de Mo<sub>1</sub>-V<sub>0,3</sub>-Nb<sub>0,2</sub>-Te<sub>0,1</sub>-O<sub>x</sub> soportado en 80 % de TiO<sub>2</sub> a 270 °C y 400 °C.

Las Figuras 9, 10 y 11 ilustran cómo se puede usar una serie de tres catalizadores de lecho fijo para secuestrar oxígeno de la corriente de vapor en un reactor de deshidrogenación oxidativa.

## 15 **MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION**

### **Intervalos numéricos**

20 [1] Además de los ejemplos de operación, o en cualquier otro punto donde se indique, se entiende que todos los números y expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique otra cosa, los parámetros numéricos definidos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que desea obtener la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de  
25 limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

[2] Independientemente de que los intervalos numéricos y parámetros que explican el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la  
30 forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas medidas de ensayo.

[3] También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10; es decir, que  
35 tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Puesto que los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente solicitud son aproximaciones.

[4] Todos los intervalos de composición expresados en el presente documento están limitados al total, y no superan, el 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso), en la práctica. Cuando están presentes en la composición múltiples componentes, la suma de las máximas cantidades de cada componente puede  
40 superar el 100 por ciento, entendiendo que, y como los expertos en la materia comprenderán fácilmente, que las cantidades de los componentes realmente utilizadas se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

45 En la divulgación "oxígeno reactivo" significa el oxígeno capturado por el catalizador de oxidación reactiva que está disponible para su uso en la reacción de deshidrogenación oxidativa y eliminarse del catalizador.

50 En la divulgación, la expresión "oxígeno reactivo agotado" cuando hace referencia al catalizador del prerreactor no se pretende que signifique agotamiento absoluto de oxígeno. En su lugar, significa que los niveles de oxígeno reactivo residual en el catalizador es lo suficientemente baja de forma que hay menos del 25 %, preferiblemente menos del 15 % y lo más preferido menos del 10 % de la cantidad máxima de oxígeno que se captura por el catalizador. Tras entregar el oxígeno reactivo, el catalizador comprende óxidos metálicos que no entregan oxígeno.

55 Sustancialmente saturado con oxígeno reactivo significa que no menos del 60 %, preferentemente más del 70 %, más preferiblemente más del 85 % del oxígeno reactivo se ha complejado con el catalizador de deshidrogenación oxidativa.

### **El sistema catalizador**

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

65 Una familia de catalizadores especialmente útil comprende uno o más catalizadores seleccionados entre el grupo

## ES 2 655 914 T3

que consiste de un catalizador de óxido mixto de la fórmula

i)



en la que Me es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ti, Ta, Sb, Hf, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Sn, Bi, Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Cd, Os, Ir, Au, y mezclas de los mismos; y

10 x es de 0,1 a 3, preferentemente de 0,5 a 2,0 lo más preferente de 0,75 a 1,5 con la condición de que cuando Me está presente, x es mayor que 0,5;

y es de 0,5 a 1,5, preferentemente de 0,75 a 1,0;

z es de 0,001 a 3, preferentemente de 0,1 a 2, lo más preferentemente de 0,5 a 1,5. m es de 0,001 a 5, preferentemente de 1 a 4.

15 n es de 0 a 2, preferentemente n es 0, sin embargo, cuando Me está presente, n es preferentemente de 0,5; a 1,5 y

p es un número que satisface el estado de valencia del catalizador de óxido mixto; y

ii) catalizadores de la fórmula



en la que a es de 0,75 a 1,25, preferentemente de 0,90 a 1,10;

b es de 0,1 a 0,5, preferentemente de 0,25 a 0,3;

25 c es de 0,1 a 0,5, preferentemente de 0,1 a 0,3;

e es de 0,1 a 0,3, preferentemente de 0,1 a 0,2; y

d se determina mediante los estados de oxidación de los otros elementos.

En una realización adicional, en catalizadores del grupo i) la relación x:m es de 0,3 a 10, más preferentemente de 0,5 a 8, de forma deseable de 0,5 a 6.

30 En general, se prepara una solución de los compuestos de los metales seleccionados para el catalizador, y se forma bien un catalizador en forma de partículas o bien un catalizador soportado.

Los métodos para preparar el catalizador son conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, el catalizador se puede preparar mezclando soluciones acuosas de compuestos metálicos solubles, tales como hidróxidos, sulfatos, nitratos, haluros, ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos inferiores (C<sub>1-5</sub>) y sales de amonio o el metal ácido per se. Por ejemplo, el catalizador se puede preparar combinando soluciones tales como metavanadato de amonio, oxalato de niobio, molibdato de amonio, ácido telúrico, etc. La solución resultante se seca seguidamente en aire a 100-150 °C y se calcina en un flujo de gas inerte tal como seleccionado entre el grupo que consiste en N<sub>2</sub>, He, Ar, Ne y mezclas de los mismos a 200-600 °C, preferentemente a 300-500 °C. La etapa de calcinación puede llevar de 1 a 20, de forma típica de 5 a 15 normalmente aproximadamente 10 horas. El óxido resultante es un sólido friable normalmente insolubles en agua.

### El soporte

45 Existen varias formas en las que el catalizador de deshidrogenación oxidativa se puede soportar.

En una realización, el soporte puede tener una baja superficie específica, preferentemente, menos de 20 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente, menos de 15 m<sup>2</sup>/g, de forma deseable, menos de 3,0 m<sup>2</sup>/g para el catalizador de deshidrogenación oxidativa en el reactor principal. Para el catalizador secuestrante de oxígeno, se prefiere un área superficial mayor, de forma típica, mayor de 100m<sup>2</sup>/g. El soporte puede prepararse mediante moldeado por compresión. A presiones más altas, los intersticios internos de la cerámica precursora colapsan por compresión. Dependiendo de la presión ejercida sobre el soporte precursor, la superficie específica del soporte puede estar comprendida de aproximadamente 15 a 0,5 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 10 a 0,5 m<sup>2</sup>/g, de forma deseable de 5 a 0,5 m<sup>2</sup>/g, lo más preferentemente de 3,0 a 0,5 m<sup>2</sup>/g.

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

60 El soporte de superficie específica baja podría tener cualquier forma convencional, tal como, esferas, anillos, silla de montar, etc. Estos tipos de soportes se usarían en reactores más convencionales, donde una corriente mixta de reactivos gaseosos pasa por encima del catalizador soportado y el etano se convierte en etileno. De acuerdo con la presente invención, el catalizador, en el prerreactor, queda al menos parcialmente regenerado haciendo pasar la corriente de producto desde el reactor de deshidrogenación oxidativa principal sobre el mismo, y retirando el oxígeno residual de la corriente de producto. Si es necesario, el prerreactor se podría aislar y tratarse adicionalmente con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno.

En una realización alternativa descrita a continuación, el catalizador que está en uno o más reactores corriente abajo (reactores principales) puede estar soportado sobre la superficie de membrana cerámica permeable que de fine al menos parte del paso de flujo para un reactivo y el otro reactivo fluye sobre la superficie opuesta de la cerámica para permitir que el oxidante y el etano reaccionan sobre la superficie cerámica.

5 Es importante que el soporte esté seco antes del uso. En general, el soporte se puede calentar a una temperatura de al menos 200 °C durante hasta 24 horas, normalmente, a una temperatura de 500 °C a 800 °C durante aproximadamente de 2 a 20 horas, preferentemente de 4 a 10 horas. El soporte resultante estará exento de agua adsorbida y deberá tener un contenido en hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, preferentemente, de 0,5 a 3 mmol/g de soporte.

La cantidad de grupos hidroxilo en el sílice se puede determinar de acuerdo con el método descrito en J. B. Peri y A. L. Hensley, Jr., en J. Phys. Chem., 72 (8), 2926, 1968, cuyo contenido completo se ha incorporado por referencia en el presente documento.

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

20 El soporte del catalizador puede ser una cerámica o cerámica precursora formada a partir de óxidos, dióxidos, nitruros, carburos y fosfatos seleccionados entre el grupo que consiste en dióxido de silicio, dióxido de silicio fundido, óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de torio, dióxido de lantano, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, óxido de estaño, dióxido de cerio, óxido de cinc, óxido de boro, nitruro de boro, carburo de boro, fosfato de boro, fosfato de circonio, óxido de itrio, silicato de aluminio, nitruro de silicio, carburo de silicio, y mezclas de los mismos. Si fuera necesario, el soporte podría incluir un aglutinante para ayudar en la conformación.

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

30 Como se ha indicado anteriormente, el soporte del reactor principal debería tener una superficie específica baja, preferentemente, menos de 10 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente, menos de 5 m<sup>2</sup>/g, lo más preferentemente menos de 3 m<sup>2</sup>/g. El soporte puede prepararse mediante moldeado por compresión. A presiones más altas, los intersticios internos de la cerámica precursora colapsan por compresión. Dependiendo de la presión ejercida sobre el soporte precursor, la superficie específica del soporte deberá ser menos de 15 m<sup>2</sup>/g. El soporte será poroso, y tendrá un volumen de poro de aproximadamente 0,1 a 3,0 ml/g, normalmente, de 0,3 a 1,0 ml/g. El tamaño de poro de la cerámica puede ser pequeño. El tamaño de poro (diámetro) preferido está comprendido de aproximadamente 3 a 10 nm. El diámetro de poro pequeño es de utilizad en una aplicación de la membrana cerámica ya que ayuda a mantener la caída de presión a través de la membrana, de forma que una rotura en la membrana se detecta fácilmente por un cambio brusco en la presión. Además, el diámetro de poro pequeño estimula una distribución más uniforme de la reacción sobre la totalidad de la superficie catalizada de la membrana. Es decir, si se usan poros más grandes, una mayoría del oxígeno tiende a difundirse a través de la parte de la cerámica con la que inicialmente entra en contacto el gas que contiene oxígeno. La parte remanente de la cerámica queda ampliamente sin usar.

45 El soporte cerámico se puede preparar a partir del material cerámico usando técnicas convencionales. Por ejemplo, el material de partida se puede limpiar, lavar y secar (o secar por pulverización) o producirse a partir de un sol/gel del material cerámico y, en caso necesario, se tritura o se muele hasta el tamaño de partícula adecuado. El polvo se puede someter a beneficio, tal como, lavado con ácido o base para alterar el tamaño de poro de la cerámica.

50 El polvo resultante se seca o se calcina para eliminar el agua asociada como se ha indicado anteriormente (agua de hidratación, etc.) y se puede conformar en un sustrato adecuado, preferentemente, tubular, mediante, por ejemplo, moldeado por compresión, o compactación isostática a presiones de aproximadamente 5 a 200 MPa (725 a 29.000 psi), con o sin un aglutinante y sinterización a temperaturas para fundir las partículas (por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 0,5 a 0,75 de la temperatura de fusión del material cerámico).

55 Se pueden utilizar otras técnicas, tal como, moldeo en cinta o moldeo en ranura de las suspensiones, y el posterior "punzonado" de la forma requerida, tal como, circular, cuadrada o anular, etc. Por ejemplo, las secciones anulares se pueden "apilar" para producir un "tubo".

60 Aunque un tubo se considera generalmente cilíndrico, puede tener cualquier forma de la sección transversal, tal como, cuadrada, rectangular, hexagonal o de estrella, etc. En el caso de un tubo no cilíndrico, las secciones de pared se pueden preparar mediante moldeo en ranura y posteriormente uniendo herméticamente las secciones de pared entre sí para formar un conducto central definido por una pared exterior de cerámica. Las juntas deben sellarse herméticamente para evitar que el oxígeno entre en contacto con la alimentación de etano y forme una mezcla explosiva. El cemento de vidrio o el cemento cerámico o deslizamiento se usará a tal fin. También debe colocarse un sello hermético en los extremos del tubo cuando entra y sale del reactor o se une a las piezas de acero



del reactor.

En algunas realizaciones, una vez que se ha preparado el tubo de cerámica, el catalizador se puede depositar sobre la superficie del tubo que estará en contacto con el etano.

5 La membrana cerámica puede tener un espesor de aproximadamente 0,1 a 10 cm, normalmente, de 1 a 8 cm, preferentemente, de 2 a 7 cm.

10 Aunque las cerámicas son resistentes, son quebradizas. Se prefiere tener una estructura de soporte al menos por un lado, preferentemente, el lado exterior del tubo cerámico. De manera más preferente, hay una estructura de soporte en la parte externa e interna del tubo. La estructura deberá estar en la forma de una malla o una banda con orificios pasantes para permitir que el gas que contiene oxígeno atraviese el soporte y la cerámica para reaccionar en la superficie del tubo que contiene el catalizador. El soporte puede ser cualquier material adecuado para su uso a las temperaturas de funcionamiento del reactor. Desde un punto de vista del coste, una malla de acero es probablemente más barata. Preferentemente, el acero es un acero inoxidable. La estructura de soporte debería proporcionar integridad suficiente al tubo para permitir el apagado del reactor, si la cerámica se rompe (por ejemplo, se agrieta, etc.).

20 A continuación, uno o más tubos se colocan entonces en el interior del reactor. En una realización, el reactor está diseñado para tener un flujo pistón de materia prima (por ejemplo, principalmente, etano) a través de un paso entre la envoltura del reactor y el tubo cerámico y un flujo de gas que contiene oxígeno a través del tubo cerámico. Existen numerosas disposiciones que se pueden recordar. El reactor podría comprender varios tubos más cortos colocado unidos por sus extremos para proporcionar un tubo de longitud adecuada. O el diseño podría ser similar a un intercambiador de calor de tipo carcasa-tubo con numerosos tubos paralelos, donde el gas que contiene oxígeno se hace pasar por y a través de una carcasa cerrada que proporciona un paso entre la pared externa del reactor y los tubos cerámicos que definen un paso de flujo para el etano. Los pasos de flujo podrían estar invertidos (etano por el interior y oxígeno por el exterior del tubo).

25 En una realización de la invención, el catalizador del reactor principal está en una membrana cerámica y, en el caso de un prerreactor, sobre un soporte en forma de partículas de superficie elevada como se describe a continuación.

30 Se describirá una realización de la invención en la que el catalizador del reactor principal está en forma de perlas granulares que tienen una baja superficie específica, en asociación con la Figura 1. Una materia prima de alcano, preferentemente, etano, fluye a través de una línea 1 hasta un juego de válvulas 2 y a través de la línea 3 hasta el prerreactor 4, uno de un par de prerreactores 4 y 17. En los prerreactores 4 y 17 hay un único lecho fijo de catalizador, no mostrado. El lecho se mantiene en su sitio entre dos membranas porosas o mallas metálicas abiertas con un tamaño de malla lo suficiente pequeño para que las partículas no se salgan del lecho, de nuevo no mostradas. La alimentación atraviesa el prerreactor 4 y queda parcialmente deshidrogenado de forma oxidativa y el lecho del catalizador queda agotado de oxígeno reactivo. La alimentación parcialmente deshidrogenada pasa por la línea de salida 5 desde el prerreactor 4 hasta otro conjunto de válvulas 6. La alimentación parcialmente deshidrogenada fluye desde el conjunto de válvulas 6 mediante la línea 7 hasta la parte superior del reactor 8 corriente abajo. El oxidante, de forma típica aire u oxígeno o una mezcla de oxígeno y un gas inerte tal como nitrógeno o argón, fluye por la línea 9 y entra en la línea de alimentación 7 cerca de la parte superior del reactor 8. La alimentación mixta de oxígeno y la alimentación parcialmente deshidrogenada fluyen a través de tres lechos fijos de catalizador 10, 11, y 12. Existe un espacio entre los lechos de catalizador y el oxígeno adicional se alimenta mediante las líneas 11 y 13 al interior del espacio entre los lechos de catalizador. La corriente de producto prácticamente deshidrogenada que contiene pequeñas cantidades de oxígeno (de forma típica menos del 5 % en volumen, preferentemente menos del 3 % en volumen) se alimenta mediante la línea 15 al conjunto de válvulas 6. La alimentación deshidrogenada pasa a través del conjunto de válvulas 6 a través de la línea 16 hasta el prerreactor 17 que tiene agotado o prácticamente agotado el oxígeno reactivo. A medida que la corriente de producto atraviesa el prerreactor 17, el oxígeno se extrae de la misma, y el catalizador de deshidrogenación oxidativa quede más saturado con oxígeno reactivo. La corriente de producto con el oxígeno prácticamente agotado se alimenta mediante la línea 18 al conjunto de válvulas 2. El producto pasa del conjunto de válvulas 2 a la línea 19 para recuperación y posterior procesamiento.

55 Cuando el prerreactor 4 agota el oxígeno reactivo, entonces, los conjuntos de válvulas 2 y 6 se cambian de forma que la alimentación de alcano se alimenta al prerreactor 17 y el producto del reactor 8 se alimenta al prerreactor 4 de forma que queda más saturado (cargado) con oxígeno reactivo.

60 En algunos casos (por ejemplo, al arrancar), el oxígeno se puede alimentar al prerreactor que contiene el catalizador soportado sobre un soporte que tiene una elevada superficie específica mayor de 100 m<sup>2</sup>/g, preferentemente mayor de 150m<sup>2</sup>/g a "cargar" con oxígeno. Esto es más para equilibrar los tiempos de reacción entre diferentes prerreactores de forma que un prerreactor que deshidrogena materia prima tendrá un tiempo de operación suficientemente prolongado para permitir la "carga" completa del prerreactor que tiene agotado el oxígeno reactivo.

65 Es importante minimizar el potencial para oxidar la corriente de producto de la línea 15 y producir uno o más de

monóxido de carbono y dióxido de carbono. Dicha oxidación consume alimento y materiales primas valiosas, introduce subproductos indeseables y reduce la conversión y la selectividad del proceso. Para minimizar la indeseable oxidación adicional del alimento y el producto, es importante que las temperaturas del prerreactor cuando adsorbe oxígeno de la corriente de producto (por ejemplo, quimisorción) se mantenga por debajo de la temperatura de la deshidrogenación oxidativa (por ejemplo, de 50 °C a aproximadamente 300 °C, preferentemente menos de 270 °C). En el prerreactor durante la quimisorción o proceso de secuestro del oxígeno de la corriente de producto, la temperatura debería ser inferior a 270 °C, preferentemente de 50 °C hasta aproximadamente 270 °C, de forma típica de 100 °C a 250 °C. A la vista de la diferencia de temperatura entre los prerreactores en el modo de deshidrogenación oxidativa y el modo puede ser necesario enfriar el alimento del prerreactor a utilizar para la quimisorción o el secuestro de oxígeno hasta una temperatura adecuada antes de que el prerreactor pase al modo de quimisorción o de secuestro de oxígeno. De esta forma, es preferible tener varios prerreactores para dar tiempo al prerreactor para que se enfríe antes de pasar al modo de funcionamiento como secuestrante. El secuestro de oxígeno es exotérmico, y el reactor se calentará y, dependiendo del sistema catalizador, la liberación de oxígeno puede ser exotérmica por lo que es posible que los requisitos térmicos no sean significativos (por ejemplo, casi neutros).

La Figura 2 muestra una realización de un reactor principal que comprende una membrana un reactor de deshidrogenación oxidativa que comprende una membrana (tubo cerámico). El reactor se muestra generalmente como 30. El reactor comprende una entrada 31 en la que fluye una corriente de etano o un gas 32 que contiene etano. El etano atraviesa los tubos 33 de membrana cerámica hasta un colector 34. El oxígeno o un gas 35 que contiene oxígeno se alimenta al haz de tubos de forma que el oxígeno está por fuera de los tubos. El etano o gas 32 que contiene etano reacciona con el oxígeno a medida que circula por el tubo para formar etileno. El etileno se recoge en el colector 34 (pie) y sale del reactor en 36.

La Figura 3 muestra una realización adicional de un reactor principal que comprenden una membrana cerámica por la que el etano o gas 40 que contiene etano entra en el reactor, generalmente mostrado como 41, a través de una entrada o 42. El oxígeno o gas que contiene oxígeno 43 entra en un tubo y carcasa tipo plano mostrado en 44. Hay una serie de tubos 45 de membrana cerámica encastrados en una carcasa 46 de acero. Los tubos 45 de membrana cerámica se extienden hasta el cabezal 42. Como resultado, el etano o gas 40 que contiene etano fluye por el interior de los tubos de membrana cerámica y el oxígeno fluye por el espacio anular entre el exterior del tubo 45 de membrana cerámica y la carcasa 46 de acero. El etano se convierte en etileno y sale de los tubos de membrana cerámica en dirección al colector 47 (pie) y sale en 48. Una ventaja de este diseño es que si una membrana cerámica pierde su integridad, solo entra en el tubo un exceso de oxígeno. Esto se puede detectar fácilmente mediante un detector de oxígeno (no se muestra) que puede estar a la salida de cada tubo 45 o en el colector 47. A continuación, el reactor se puede apagar con seguridad, y se puede sustituir el tubo dañado.

El flujo de los reactivos puede ser en corriente paralela o en contracorriente (por ejemplo, etano por el exterior del tubo y oxígeno por el interior del tubo).

La alimentación al reactor comprende dos flujos separados a lados opuestos de un tubo. En una realización adicional, un flujo, preferentemente, hacia la superficie interna del tubo es un gas que contiene oxígeno que se selecciona entre el grupo que consiste de oxígeno, mezclas que comprenden del 100 al 21 % en volumen de oxígeno y de 0 al 79 % en volumen de uno o más gases inertes. Se pueden seleccionar algunos gases inertes entre el grupo que consiste en nitrógeno, helio y argón y mezclas de los mismos. El gas que contiene oxígeno podría ser aire.

### **La reacción**

La deshidrogenación oxidativa en el reactor principal puede llevarse a cabo a temperaturas de 300 °C a 550 °C, normalmente, de 300 °C a 500 °C, preferentemente, de 350 °C a 450 °C, a presiones de 0,5 a 100 psi (3,447 a 689,47 kPa), preferentemente, de 15 a 50 psi (103,4 to 344,73 kPa), y el tiempo de residencia de la parafina (por ejemplo, etano) en el reactor es normalmente de 0,002 a 30 segundos, preferentemente, de 1 a 10 segundos. La parafina (por ejemplo, etano) alimentada debe ser preferentemente de una pureza del, 95 %, lo más preferentemente, 98 %. Preferentemente, el proceso tiene una selectividad para la olefina (etileno) de más del 95 %, preferentemente, mayor del 98 %. La velocidad espacial por hora de gas (GHSV) será de 500 a 30000 h<sup>-1</sup>, preferentemente mayor de 1000 h<sup>-1</sup>. El rendimiento espacio-tiempo del etileno (productividad) en g/hora por kg del catalizador no debe ser menor de 900, preferentemente, mayor de 1500, lo más preferentemente, mayor de 3000, lo más deseable, mayor de 3500 a 350 a 400 °C. Debe señalarse que la productividad del catalizador aumentará con el ascenso de la temperatura hasta que la selectividad se vea comprometida.

La conversión del etano en etileno no debe ser menor de 80 %, preferentemente, mayor del 90 %, lo más preferentemente, 95 % o mayor.

La alimentación de oxígeno puede ser de oxígeno puro, sin embargo esto es cara. La alimentación puede comprender aproximadamente un 95 % en volumen de oxígeno y aproximadamente un 5 % en volumen de argón. Esta corriente es un subproducto de la producción de nitrógeno y es relativamente barata. El argón, al ser inerte, no

debería interferir con ninguna reacción corriente abajo.

### **Secuestro de oxígeno**

- 5 La cantidad de oxígeno que se arrastra en la corriente de producto de etileno debe minimizarse para el procesamiento adicional. Sin embargo, quedará probablemente alguna pequeña cantidad de oxígeno en la corriente de producto. Es muy deseable que el oxígeno se elimine de la corriente de producto antes del procesamiento adicional de la corriente de producto. Inmediatamente corriente abajo del reactor de deshidrogenación oxidativa puede encontrarse un prerreactor de temperatura baja (por debajo de aproximadamente 270 °C) en el que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa tiene un contenido de oxígeno reactivo reducido para capturar el oxígeno residual procedente de la corriente de producto sin oxidar más de aproximadamente un 5 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso del etileno producido. El reactor secuestrante de oxígeno de baja temperatura funciona a temperaturas menores o iguales a 300 °C, normalmente de 50 °C a 300 °C, más preferentemente de 50 °C a 270 °C, generalmente de 50 °C a 270 °C, preferentemente de 50 °C a 250 °C, de forma deseable de 100 °C a 250 °C.

Durante el funcionamiento, será necesario equilibrar la alimentación de oxígeno al reactor principal dependiendo de la conversión en el prerreactor 4.

- 20 Pueden utilizarse también varios "prerreactores" como secuestrantes para acomodar el flujo de producto fuera del reactor principal. Puede que no sea un gran problema que el prerreactor funcione en modo de deshidrogenación oxidativa ya que cualquier alcano en exceso que no se deshidroge en el prerreactor se convertirá en el(los) reactor(es) principal(es). El problema clave es el secuestro del oxígeno de la corriente de producto.
- 25 Preferentemente, a la salida del reactor de deshidrogenación oxidativa principal hay un detector de oxígeno. Además, debería haber un detector de oxígeno a la salida del producto deshidrogenado de cada prerreactor para determinar el nivel de oxígeno que sale de la cadena de proceso. Cuando el nivel de oxígeno aumenta a la salida del prerreactor del producto deshidrogenado (es decir, el reactor secuestrante) indica que el catalizador ha capturado prácticamente el oxígeno reactivo (y puede volver a usarse como prerreactor). La cantidad de oxígeno reactivo capturado por el catalizador con el oxígeno agotado durante el funcionamiento del prerreactor en modo de secuestro de oxígeno o en modo quimisorción no debería ser menor de aproximadamente 1,5 %, normalmente aproximadamente 2 % del oxígeno total del catalizador (esto corresponderá también con la cantidad de oxígeno reactivo disponible para liberación desde el catalizador en los prerreactores en modo de deshidrogenación oxidativa).
- 35 En las Figuras 9, 10 y 11 se ilustra esquemáticamente un modo de funcionamiento usando tres prerreactores (en los que piezas similares tienen números similares) y la tabla siguiente. En las Figuras 9, 10 y 11 no se muestran las válvulas. La configuración del reactor principal es la misma, sin embargo, la conmutación de las válvulas hace que el prerreactor, el reactor secuestrante y el reactor auxiliar parezcan "cambiar" su lugares. Un prerreactor funciona como tal y convierte parte de la corriente de alimentación en etileno. Un prerreactor al que se le ha agotado el oxígeno actúa como secuestrante de oxígeno primario o reactor de quimisorción y un segundo prerreactor (también con el oxígeno agotado actúa como un reactor auxiliar o reactor secuestrante de oxígeno secundario o reactor de quimisorción).

45

**Operación**

Etapa de proceso	Secuencia de flujo de las corrientes de proceso
Etapa 1 (Figura 9):	El etano (50) se dirige a un prerreactor (51) (preferentemente saturado con oxígeno). Parte del etano se convierte en etileno y el producto junto con el oxígeno (52) se dirige al reactor principal (53), donde la mayoría o todo el etano se convierte en etileno. El producto se enfría en un condensador (54) a una temperatura de 50 °C a 270 °C y opcionalmente, el agua se extrae de la corriente de producto en un tambor de extracción (55) (adsorbida por uno o más lechos auxiliares). La corriente de producto enfriado se dirige a un prerreactor primario al que se ha agotado el oxígeno que actúa como reactor secuestrante de oxígeno principal (56). El secuestro/quimisorción de oxígeno es exotérmica, la corriente de producto procedente del reactor secuestrante de oxígeno primario puede enfriarse en un condensador (57) y dirigirse a través de un tambor (58) de extracción de agua al reactor (59) secundario o auxiliar secuestrante de oxígeno (prerreactor al que se ha agotado el oxígeno) - (es posible que el enfriamiento no sea necesario, ya que el único motivo para el enfriamiento es reducir posible reacción de oxidación del producto final (60) (por ejemplo, la producción de CO y CO <sub>2</sub> o ambas), en el prerreactor secundario o auxiliar al que se ha agotado el oxígeno hay inicialmente un nivel muy bajo de oxígeno reactivo (normalmente menos de 50, preferentemente menos de 25, lo más preferido menos de 10 ppm de oxígeno reactivo en la corriente de alimentación); Una temperatura ligeramente elevada (de 2 °C a 5 °C mayor) ayudará a eliminarlo hasta un nivel muy bajo sin convertir el producto a CO y CO <sub>2</sub> . Los sensores de oxígeno, no mostrados, están activos en las entradas de los reactores principal (primario) y auxiliar (secuestrantes de oxígeno secundarios y la salida del secuestrante auxiliar). La operación pasa a la etapa 2 cuando el contenido de oxígeno en la corriente de producto que sale del reactor auxiliar excede un valor especificado.
Etapa 2: (Figura 10)	Cambios relativos a la Etapa 1 (Figura 9): El prerreactor anterior (51) se convierte ahora en secuestrante auxiliar (59); el secuestrante auxiliar (59) anterior se convierte ahora en secuestrante principal (56), el secuestrante principal anterior (56) se convierte en prerreactor (51). El funcionamiento es el mismo que el que se describe para la Etapa 1.
Etapa 3: (Figura 11)	Cambios relativos a la Etapa 2 (Figura 10): El prerreactor (51) se convierte en reactor secuestrante inicial (59); el secuestrante auxiliar anterior se convierte en el reactor secuestrante principal (56), y el secuestrante principal anterior se convierte en el prerreactor (51). El funcionamiento es el mismo que el que se describe para la Etapa 1.
Etapa 4: (Figura 9)	Retorno a la Etapa 1.

Este modo de funcionamiento es beneficioso, ya que la eficacia de la mayoría de los procesos de adsorción/quimisorción está limitada por el frente o zona de transferencia de masa (MTZ). Como resultado, una parte significativa del material secuestrante de oxígeno sigue sin estar saturada con oxígeno y, por consiguiente, una vez que los secuestrantes cambian al modo prerreactor, el prerreactor tendrá un tiempo de ciclo más corto en comparación con el prerreactor completamente saturado de oxígeno (al inicio). Tener secuestrantes principal y auxiliar permite una mejor captación de oxígeno en el reactor de quimisorción del secuestrante principal (prerreactor). Esta opción proporciona también la ventaja de tener un sensor de oxígeno entre los secuestrantes principal y auxiliar y tener la opción de cambiar el funcionamiento exactamente en un punto temporal en que el secuestrante principal está completamente saturado o para mantenerlo en la corriente un poco más de tiempo, si hay un trastorno de proceso de cualquier naturaleza que requiera un funcionamiento más largo sin interrupción. Otra ventaja de esta opción es que el secuestrante principal ha de estar significativamente más frío que el reactor principal; para evitar que se produzca la reacción de oxidación del etileno. El secuestrante auxiliar debería estar preferentemente más caliente que el secuestrante principal, ya que se elimina la mayoría del oxígeno y eliminar las trazas de oxígeno a mayor temperatura es beneficioso. No se espera que se produzca oxidación de la corriente de producto en el secuestrante auxiliar en una extensión significativa, ya que solo están presentes trazas de oxígeno. Debido a la operación que se ha descrito anteriormente, cuando el prerreactor (convertidor) cambia para ser un secuestrante auxiliar, sigue estando caliente, lo que es muy beneficioso para el auxiliar, cuando el auxiliar cambia para convertirse en el principal, ya está enfriado con producto de etileno de la manera más eficaz, mediante contacto directo de un producto de etileno con la superficie del catalizador.

A continuación se pasa el producto resultante corriente abajo para separación adicional si es necesario. Los requerimientos de separación se minimizan en la presente reacción a medida que el catalizador en el reactor principal tiene una selectividad por encima del 95 %, preferentemente por encima del 98 % y no se produce ninguna cantidad mínima de subproductos en la etapa de secuestro del oxígeno. El producto puede enviarse directamente a una planta de polimerización u a otras plantas de derivados de etileno, (tales como etilenglicol, ácido acético, acetato de vinilo, etc.) a medida que se puede utilizar etileno de una pureza más baja, de forma alternativa, si se necesita, puede separarse solamente CO, CO<sub>2</sub> o solamente CO<sub>2</sub>. Sin embargo, como se ha señalado anteriormente, es preferible que el prerreactor funcione en modo quimisorción o en modo secuestrante de oxígeno a una temperatura para minimizar la generación adicional de dióxido de carbono, monóxido de carbono o ambos.

## Ejemplos

La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

5

### 1. Secuestro (eliminación posterior) de oxígeno residual de la mezcla gaseosa de producto de etileno mediante el ciclo rédox periódico

Se realizó el secuestro del oxígeno residual procedente de la mezcla de producto (gas saliente) en modo de funcionamiento rédox periódico cíclico. En este caso, se puede usar un catalizador de  $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$  u otro material de almacenamiento de oxígeno (OSM) en el proceso en dos etapas. La Etapa 1 proporciona la reducción de la capa de OSM por etano puro a temperaturas de  $\sim 400$  °C, y la Etapa 2 soporta la eliminación absorbtiva del  $\text{O}_2$  residual procedente de la mezcla de producto saliente trabajando la capa prerreducida como un OSM a una temperatura reducida. Se mostró que el catalizador de  $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$  sirvió por sí mismo como un OSM bastante eficaz a 300-400 °C.

15

#### a) Etapa 1: reducción de la capa de catalizador de $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$ por etano puro

Se llevaron a cabo mediciones utilizando una muestra reciente [20 % Mo-V-Te-Nb- $\text{O}_x$  + 80 % de  $\text{TiO}_2$  (soporte)] preparado mediante métodos mecánicos (molienda y compactación/extrusión). En este ensayo, la muestra (2,0  $\text{cm}^3$ ; 2,97 g, tamaño de partículas 0,2-0,4 mm) se introdujo en un reactor de cuarzo y se calentó a una temperatura especificada (375° y 400 °C) en un flujo de aire, durante 15 min, a continuación se cambió el flujo de aire (900  $\text{cm}^3/\text{h}$ ) a etano puro, y se tomó una sonda de mezcla de gas saliente para el análisis después de un tiempo dado. Tras la reoxidación de la muestra con aire durante 15 min, se repitieron las mediciones varias veces variando el intervalo de tiempo, y se obtuvieron las curvas de respuesta resultantes de los productos (hasta 7,5 min). Las figuras 4, 5 y 6 demuestran la dependencia del tiempo de las velocidades de formación de etileno y  $\text{CO}_2$  así como la selectividad de la formación del etileno tras la reducción del catalizador con etano puro a dos temperaturas diferentes. Las curvas de formación de CO son muy similares a las observadas para el  $\text{CO}_2$  (Fig. 5).

20

25

La Figura 4 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la formación de etileno en función del tiempo a 375 °C y 400 °C después del cambio del flujo de gas [aire → etano] para un catalizador de  $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$  con un 80 % de  $\text{TiO}_2$  como soporte.

30

La Figura 5 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la formación de  $\text{CO}_2$  en función del tiempo a 375 °C y 400 °C después del cambio del flujo de gas [aire → etano]; para un catalizador de  $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$  con 80 % de  $\text{TiO}_2$  como soporte.

35

La Figura 6 muestra la selectividad de la formación de etileno en función del tiempo a 375 °C y 400 °C después del cambio del flujo de gas [aire → etano]; para un catalizador de  $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$  con 80 % de  $\text{TiO}_2$  como soporte.

40

Por tanto, la etapa de la reducción del catalizador con etano puro a 380-400 °C se acompaña por la formación de etileno con una selectividad >92 % (Fig. 6).

Los resultados obtenidos permiten calcular la cantidad total de la red cristalina de oxígeno "reactivo" en el catalizador que funciona como OSM. La integración de las curvas de respuesta (Figs. 4 y 5) se produce a un caudal de etano constante de 37,5 mmol/h que permite evaluar la cantidad global de oxígeno que se hace reaccionar durante la etapa de reducción del catalizador. Teniendo en cuenta que 1 g del óxido mixto ( $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$ ) contiene  $\sim 333$  mg de oxígeno, los inventores pueden concluir que  $\sim 1,9$  % de esta cantidad ( $\sim 6,3$  mg/g) pueden eliminarse de la fase activa mediante reducción. De este modo, la capacidad de almacenamiento de oxígeno (absorción) tras la posterior etapa de reoxidación no puede exceder de este número.

45

50

#### (b) Etapa 2: absorción del $\text{O}_2$ residual procedente de la mezcla de gas saliente trabajando la capa prerreducida como un material de almacenamiento de oxígeno a una temperatura reducida

En este ensayo, la muestra de catalizador tras la reducción por etano puro a 400 °C durante 15 min se enfrió a una temperatura dada (270 °C) en el flujo de etano, a continuación, el flujo gaseoso del producto modelo ([49,5 % vol. de  $\text{C}_2\text{H}_6$  + 46,7 % vol. de  $\text{C}_2\text{H}_4$  + 3,8 % vol. de  $\text{O}_2$  +  $\text{CO}_2$ -trazas]; 720  $\text{cm}^3/\text{h}$ ) se activó, y se tomó la sonda de la mezcla saliente para el análisis después de un tiempo dado. Tras la posterior reducción de la muestra por etano (15 min, 400 °C), se repitieron las mediciones varias veces variando el intervalo de tiempo, y se produjeron las curvas de respuesta resultantes de los productos (hasta 5 min). El mismo ensayo se repitió a 400 °C a fines comparativos. Las Figuras 7 y 8 demuestran la dependencia del tiempo de la eliminación del  $\text{O}_2$  total, así como la variación de las concentraciones de CO y  $\text{CO}_2$  en el flujo de producto procedente del flujo de la reacción secuestrante a 270 °C y 400 °C.

55

60

65

La Figura 7 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la eliminación de  $\text{O}_2$  de la mezcla de gas modelo mediante el

catalizador prerreducido de  $(\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x)$  soportado en 80 % de  $\text{TiO}_2$  a 270 °C y 400 °C.

5 La Figura 8 muestra el perfil de reacción (dinámico) de la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  tras alimentar la mezcla de gas modelo mediante el catalizador prerreducido de  $\text{Mo}_1\text{-V}_{0,3}\text{-Nb}_{0,2}\text{-Te}_{0,1}\text{-O}_x$  soportado en 80 % de  $\text{TiO}_2$  a 270 °C y 400 °C.

10 Como se puede observar, tiene lugar una formación muy considerable de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  a 400 °C, es decir, sin absorción de oxígeno sino que, más bien, la oxidación catalítica procede a alta temperatura incluso en el catalizador prerreducido. La situación cambia tras la reducción de la temperatura: a 270 °C la eliminación de  $\text{O}_2$  adsorbida se convierte en el proceso principal, con una contribución menor de la formación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ .

#### **Aplicabilidad industrial**

15 La presente invención busca mejorar la conversión y selectividad de los reactores de deshidrogenación oxidativa proporcionando un lecho secuestrante corriente abajo de la reacción para eliminar el oxígeno residual de la corriente de producto que detiene la conversión del uno o más productos deseados en productos tales como  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ .

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la deshidrogenación oxidativa catalítica de uno o más alcanos  $C_{2-4}$  que comprende n prerretores para la deshidrogenación oxidativa de dichos alcanos en presencia de un sistema catalizador de deshidrogenación oxidativa de un óxido metálico mixto que compleja oxígeno reactivo en el sistema catalizador, donde n es un número entero de 2 o más, y uno o más reactores oxidativos principales posteriores que comprenden:

i) pasar una corriente de alimentación que comprende dichos uno o más alcanos  $C_{2-4}$  a través de uno o más de n-1 prerretores a una temperatura de 300 °C a 500 °C y una presión de 3,447 kPag a 689,47 kPag (0,5 a 100 psig) para deshidrogenar al menos una parte de la corriente de alimentación hasta que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa está agotado de oxígeno reactivo;

ii) desviar la corriente de alimentación del prerretractor en el que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa tiene el oxígeno reactivo agotado a un prerretractor en el que el catalizador de la deshidrogenación oxidativa está prácticamente saturado con oxígeno reactivo;

iii) pasar la corriente de producto desde dicho n-1 prerretractor junto con alimentación de oxígeno adicional a uno o más reactores corriente abajo a una temperatura de 300 °C a 500 °C y una presión de 3,447 kPag a 689,47 kPag (0,5 a 100 psig) para la deshidrogenación oxidativa de dicho uno o más alcanos  $C_{2-4}$ ;

iv) eliminar una corriente de producto de dicho uno o más reactores principales corriente abajo que comprende los correspondientes alquenos  $C_{2-4}$ , alcanos  $C_{2-4}$  sin reaccionar, oxígeno y agua [vapor] sin reaccionar y pasarla a través de uno o más prerretores con el oxígeno reactivo agotado a una temperatura de 50 °C a 270 °C y una presión de 3,447 kPag a 689,47 kPag (0,5 a 100 psig) para complejar el oxígeno en la corriente de producto y aumentar la saturación de oxígeno reactivo del catalizador de deshidrogenación oxidativa con oxígeno reactivo y recuperar una corriente de producto prácticamente exenta de oxígeno;

v) continuar la etapa iv) hasta uno de:

a) haya otro prerretractor con el oxígeno reactivo más agotado que aquel a través del cual se está pasando la corriente de producto; o

b) el catalizador de deshidrogenación oxidativa en el prerretractor está prácticamente saturado con oxígeno reactivo;

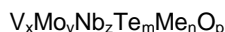
vi) cambiar el flujo de corriente de producto desde el prerretractor anterior que tiene agotado el oxígeno a un prerretractor que tiene el oxígeno reactivo más agotado; y

vii) si es necesario, saturar completamente el catalizador de la degradación oxidativa con oxígeno reactivo en dicho prerretractor anterior que tiene el oxígeno reactivo agotado; y

viii) poner en línea el prerretractor que anteriormente tenía agotado el oxígeno reactivo.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de deshidrogenación oxidativa en cualquier reactor se selecciona de forma independiente entre el grupo que consiste en:

i) catalizadores de la fórmula



en la que Me es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; y

x es de 0,1 a 3 con la condición de que cuando Me está ausente x es mayor de 0,5;

y es de 0,5 a 1,5;

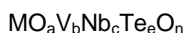
z es de 0,001 a 3;

m es de 0,001 a 5;

n es de 0 a 2

y p es un número que satisface el estado de valencia del catalizador de óxido mixto; y

ii) catalizadores de la fórmula



en la que:

a es de 0,75 a 1,25;

b es de 0,1 a 0,5;

c es de 0,1 a 0,5;

e es de 0,1 a 0,3, y

d se determina mediante los estados de oxidación de los otros elementos.

3. El proceso según la reivindicación 2, en el que dichos uno o más reactores corriente abajo se hacen funcionar a una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) que será de 500 a 30000  $h^{-1}$ , preferentemente mayor de 1000  $h^{-1}$ .

4. El proceso según la reivindicación 3, en el que el catalizador del reactor principal está soportado por un soporte de óxido metálico inerte que tiene una superficie específica de menos de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .
5. El proceso según la reivindicación 4, en el que los prerreactores son reactores de lecho fijo y el catalizador de deshidrogenación oxidativa está soportado por un soporte de óxido metálico inerte que tiene una superficie específica de menos de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .
6. El proceso según la reivindicación 5, en el que dichos uno o más reactores principales corriente abajo se seleccionan entre el grupo que consiste en reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho en ebullición y reactores de membrana cerámica.
7. El proceso según la reivindicación 6, en el que dichos al menos uno o más alcanos  $\text{C}_{2-4}$  son etano.
8. El proceso según la reivindicación 7, en el que el catalizador de dichos prerreactores tiene la fórmula (ii) y en el que:
- a es de 0,90 a 1,10;
  - b es de 0,25 a 0,3;
  - c es de 0,1 a 0,3;
  - e es de 0,1 a 0,2; y
  - d se determina mediante los estados de oxidación de los otros elementos.
9. El proceso según la reivindicación 8, en el que, etapa (iv) la corriente de producto procedente de dichos reactores principales corriente abajo se hace pasar secuencialmente a través de dos o más prerreactores en los que el primer prerreactor tiene mayor cantidad de oxígeno reactivo en el catalizador de deshidrogenación oxidativa que en el segundo o más prerreactores posteriores.



Figura 1

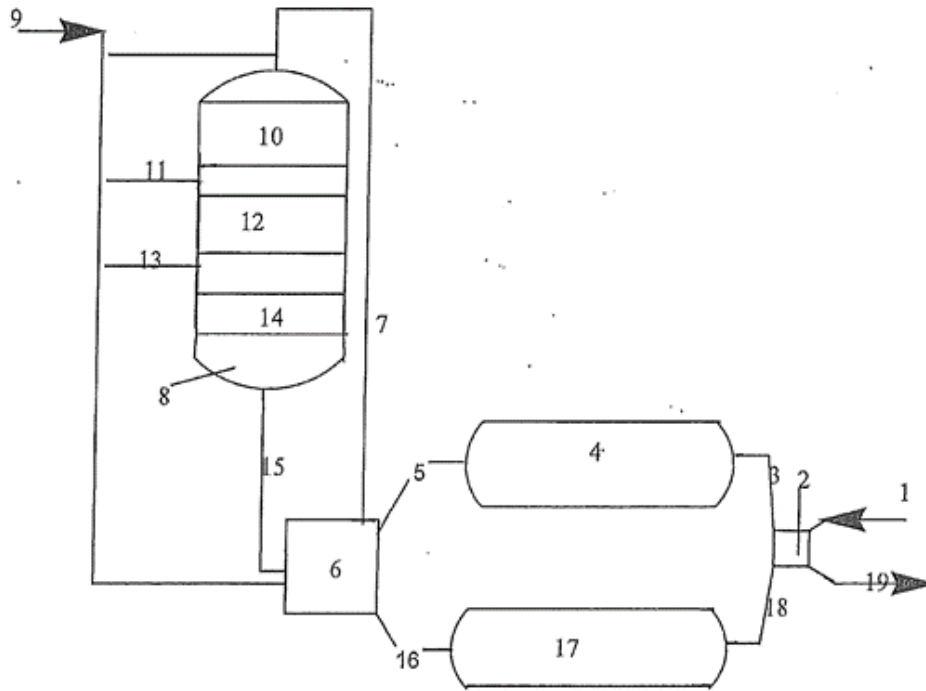


Figura 2

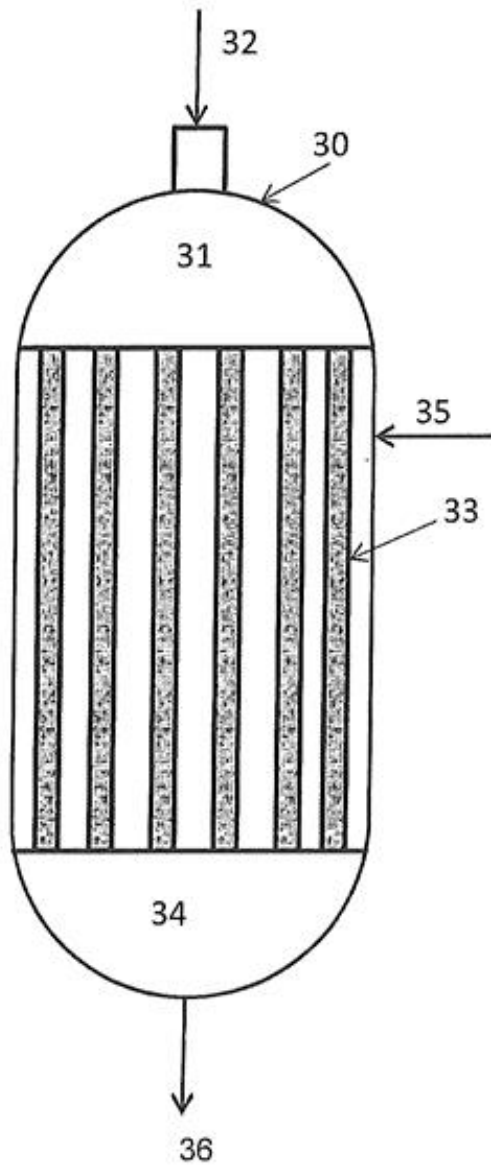


Figura 3

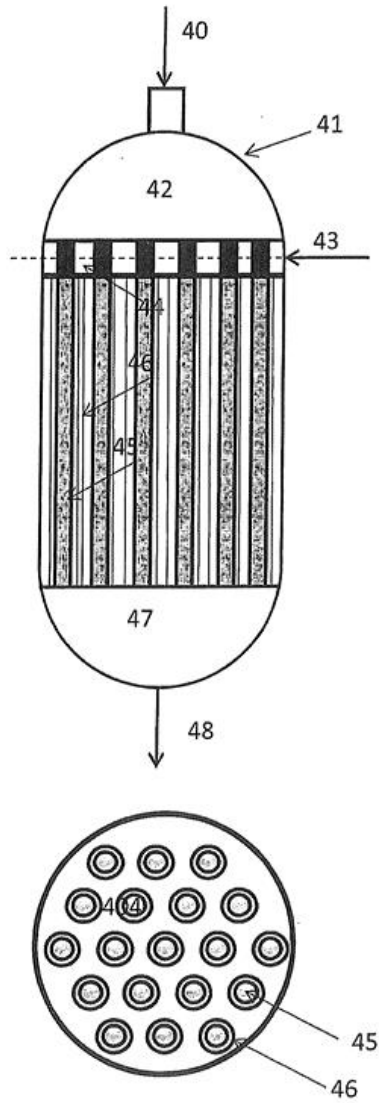


Figura 4

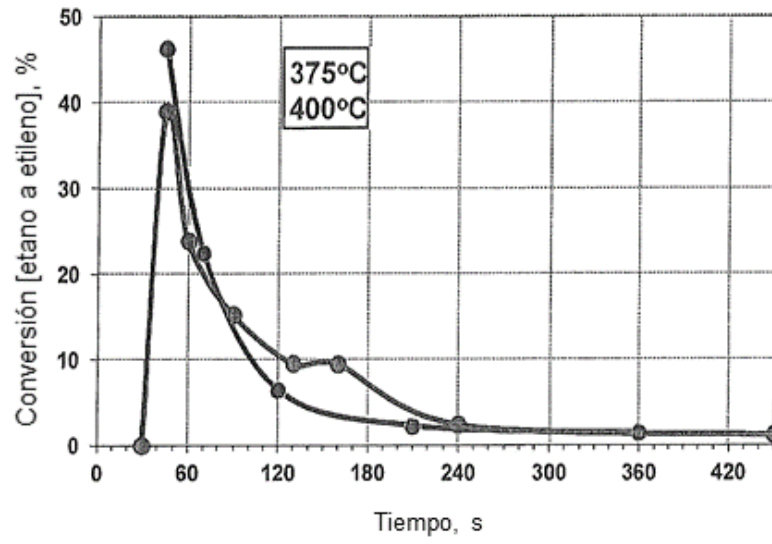


Figura 5

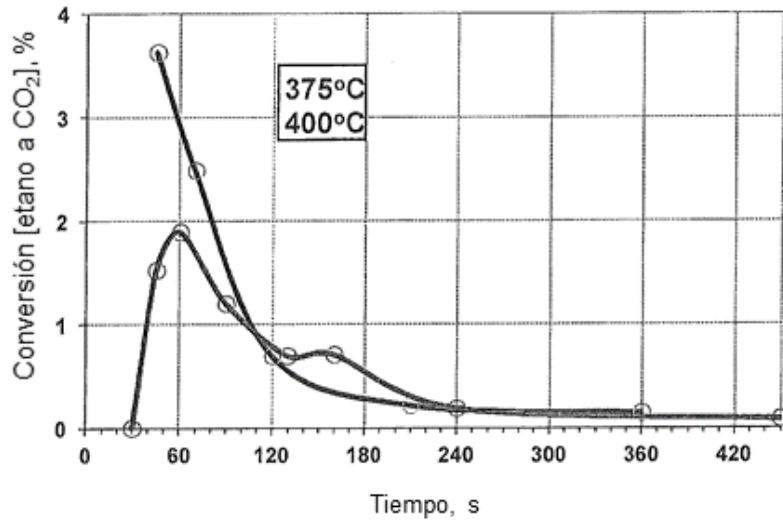


Figura 6

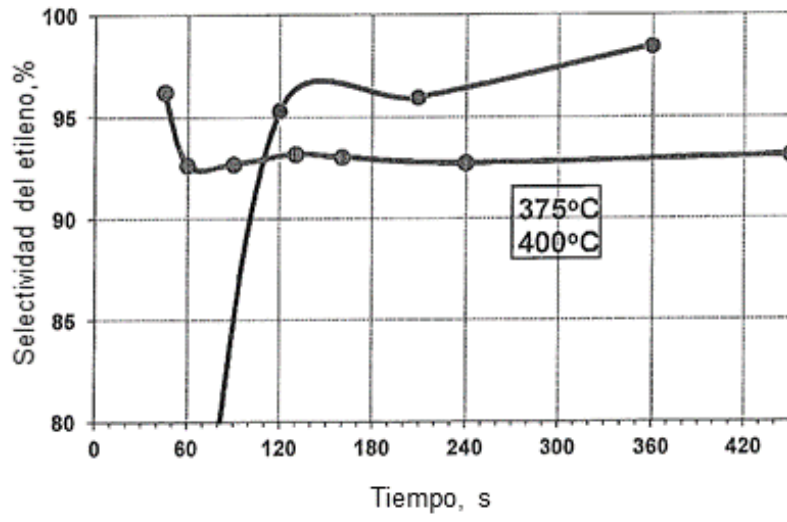


Figura 7

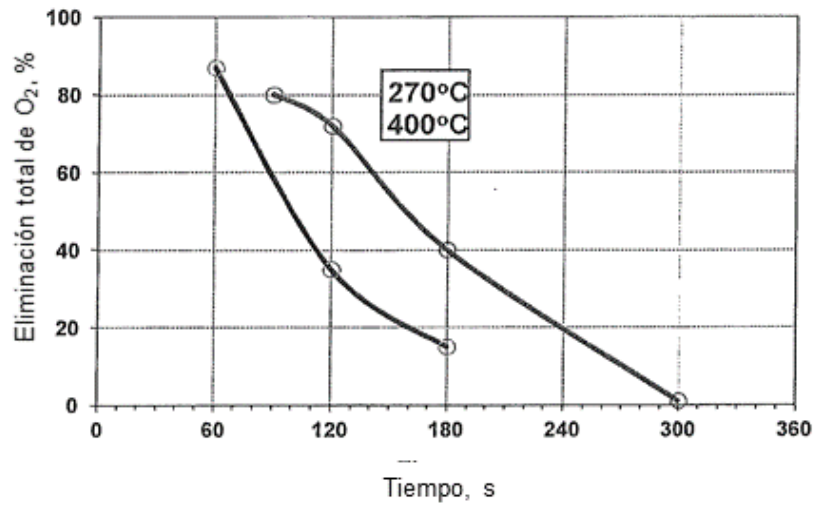


Figura 8

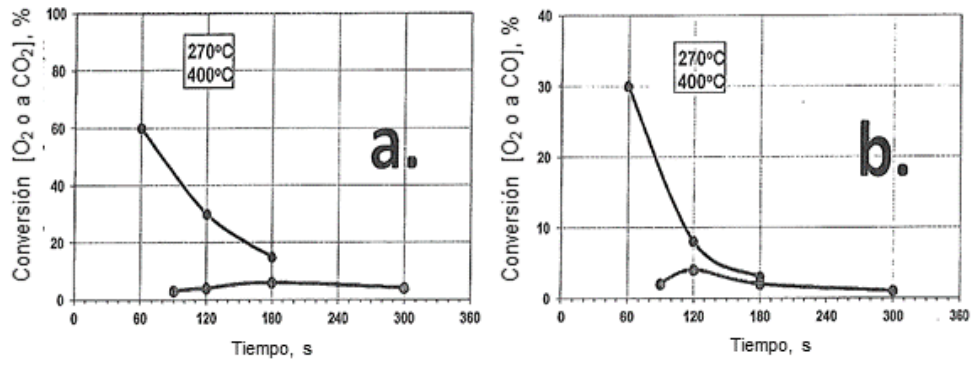




Figura 9

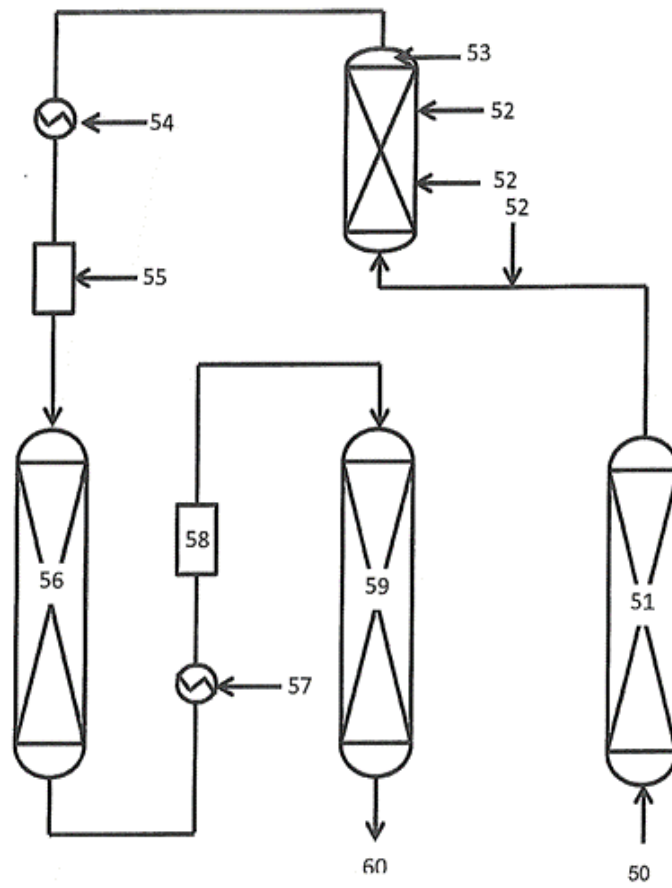


Figura 10

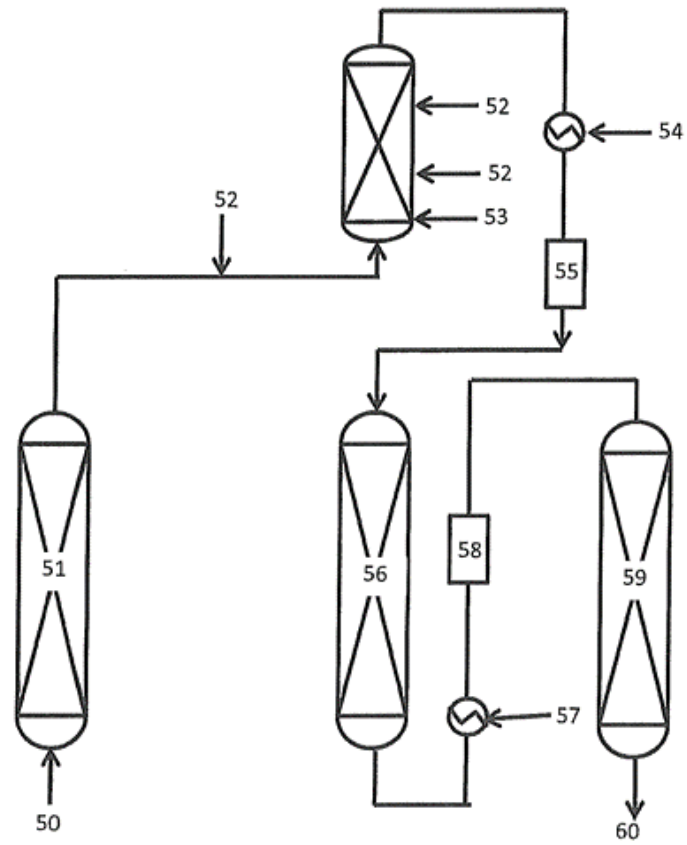


Figura 11

