

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 237**

51 Int. Cl.:

**C07C 5/333** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2017** **E 17204866 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 3333143**

54 Título: **Deshidrogenación de mezclas de hidrocarburos ricas en olefinas**

30 Prioridad:

**08.12.2016 EP 16202840**

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

**25.03.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STOCHNIOL, GUIDO y**  
**FRANKE, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 750 237 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

Deshidrogenación de mezclas de hidrocarburos ricas en olefinas

- 5 La invención aborda la cuestión de cómo pueden deshidrogenarse mezclas de alcanos con de dos a cinco átomos de carbono, cuando la mezcla presenta un alto porcentaje de olefinas.

10 Los hidrocarburos son compuestos químicos que se componen exclusivamente de carbono e hidrógeno. Los alquenos (sinónimo: olefinas) son hidrocarburos que presenta un doble enlace C=C en la molécula. Por el contrario, los alcanos (sinónimo: parafinas) son hidrocarburos que solo presentan enlaces sencillos. Por ello se denominan también saturados. Debido a los diferentes tipos de unión, los alquenos son claramente más reactivos que los alcanos. Por tanto, los alquenos pueden utilizarse mejor químicamente y son correspondientemente más valiosos que los alcanos.

- 15 En la química orgánica, los hidrocarburos se nombran con frecuencia según el número de sus átomos de carbono por molécula, poniéndose el sufijo  $C_n$  a la respectiva clase de sustancias. A este respecto, n designa el respectivo número de átomos de carbono en una molécula. Así, las olefinas  $C_4$  deben entenderse como sustancias de la clase de los alquenos con cuatro átomos de carbono. De manera correspondiente, las olefinas  $C_8$  presentan ocho átomos de carbono por molécula. Siempre que en lo sucesivo se use el sufijo  $C_{n+}$ , se habla de una clase de sustancias que  
20 presenta más de n átomos de carbono por molécula. Por tanto, una olefina  $C_{4+}$  tiene al menos cinco átomos de carbono.

25 Debido a las diferentes posibilidades de disposición y de enlace de los átomos de carbono y de hidrógeno, dentro de las clases de sustancias mencionadas en este caso existen varios isómeros, que presentan el mismo número de átomos de carbono. Así, por ejemplo, existen dos alcanos con en cada caso cuatro átomos de carbono, concretamente n-butano e isobutano. Dado que en el caso de los alquenos la variedad de combinación es mayor, son posibles aún más isómeros posible. Así hay en total cuatro olefinas con cuatro átomos de carbono, concretamente isobuteno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. Los tres butenos lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno se denominan a menudo de manera conjunta n-buteno. Por el contrario, en el caso de los hidrocarburos  $C_3$  hay en cada caso solo un isómero, concretamente el alcano con tres átomos de carbono propano y el alqueno  $C_3$  propeno. En el caso de los hidrocarburos de cadena más larga  $C_{5+}$ , la variedad de los isómeros aumenta enormemente. A pesar del número idéntico de átomos de carbono, los isómeros presentan diferentes propiedades de sustancia, que son relevantes para su utilización industrial.

- 35 La química de  $C_4$  aborda la producción de productos químicos especiales a partir de butenos. Una introducción se ofrece en:

40 Geilen, F. M., Stochniol, G., Peitz, S. y Schulte-Koerne, E.: Butenes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1-13. Publicado en línea: 31 de enero de 2014 DOI: 10.1002/14356007.a04\_483.pub3

45 Como fuente de materia prima se utilizan hoy en día en la mayoría de los casos los denominados cortes  $C_4$ , que proceden como "craqueo  $C_4$ " de craqueadores a vapor o como "FCC- $C_4$ " de craqueadores catalíticos de fluido. Tales craqueadores se cargan esencialmente con nafta o VGO (*vacuum gas oil*, gasóleo de fluido), que proceden a su vez de la destilación de crudo. Dado que el craqueo  $C_4$  y FCC- $C_4$  en la cadena de valor de la petroquímica son productos de procesos de craqueo, los precios de estas materias primas es correspondientemente volátil debido a su dependencia del precio del petróleo. Además, la disponibilidad de craqueo  $C_4$  de alto valor disminuye constantemente, dado que el modo de proceder de los craqueadores a vapor se optimiza a favor del rendimiento de  $C_4$  hacia la producción de las olefinas  $C_2$  y  $C_3$  eteno y propeno.

- 50 Por tanto, en la química  $C_4$  existe un interés básica en utilizar, en lugar de las fuentes de materia prima clásicas, también materias primas alternativas.

55 La tecnología de la deshidrogenación ofrece una posibilidad en este caso. La deshidrogenación es una reacción química en la que se elimina hidrógeno de un hidrocarburo. Concretamente pueden producirse así alqueno a partir de alcanos liberando hidrógeno ( $H_2$ ). El número de átomos de carbono de los alquenos generados corresponde entonces a los de los alcanos utilizados. Dado que los alcanos son menos reactivos que los alquenos, tiene que emplearse energía para la deshidrogenación. Esta puede suministrarse a la reacción en forma de calor. En interés de un ahorro de energía, la deshidrogenación industrial tiene lugar siempre en presencia de catalizadores sólidos.

- 60 La tecnología para la deshidrogenación de alcanos diferencia entre procedimientos oxidativos y procedimientos no oxidativos. En la deshidrogenación oxidativa se añade a la mezcla de alcanos un agente oxidante tal como oxígeno o aire, para garantizar la demanda de calor de la deshidrogenación fuertemente endotérmica al menos parcialmente a partir de la oxidación del hidrógeno liberado. Sin embargo, en la deshidrogenación no oxidativa se prescinde de la adición de agentes oxidantes y en lugar de ello se aporta el calor necesario desde fuera al reactor, por ejemplo, mediante calentamiento con un gas de combustión (en la mayoría de los casos metano, gas natural, gases de craqueo del proceso de deshidrogenación y dado el caso la adición parcial de hidrógeno, que se forma en la  
65

deshidrogenación). Ambas variantes de proceso se diferencia enormemente en la composición de la mezcla de deshidrogenación. Un tratado detallado sobre la tecnología de deshidrogenación usual se encuentra en el documento US2006/0122436A1.

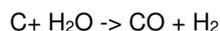
5 En la deshidrogenación llevada a cabo industrialmente resulta problemática la formación de coque sobre el catalizador. Con esto quiere decirse una precipitación de carbono sobre la superficie del catalizador. Esta conduce a una desactivación del catalizador, de modo que este tiene que cambiarse o regenerarse. Los costes operativos aumentan de este modo enormemente, de modo que la deshidrogenación se vuelve no rentable.

10 Por este motivo se considera desfavorable la presencia de alquenos en la zona de entrada del catalizador de deshidrogenación, dado que debido a su mayor reactividad en comparación con los alcanos conducen a una deposición de coque más rápida sobre el catalizador. En consecuencia, los proveedores de procesos de deshidrogenación comerciales desaconsejan el uso de alquenos en la deshidrogenación.

15 Siempre que en la mezcla de sustancias utilizadas de deshidrogenación estén contenidas cantidades mayores de olefinas tienen que tomarse medidas correspondientes para contrarrestar la coquización:

Así, el documento US5389342 describe la construcción de aparatos de un reactor para la deshidrogenación de n-butano e isobutano. Una mezcla de sustancias utilizadas líquida con los alcanos que deben deshidrogenarse se pasa en un evaporador a la fase gaseosa y luego se diluye con vapor de agua para, en el caso de un contacto que tenga lugar ahora con el catalizador de deshidrogenación, reducir las deposiciones de coque y aumentar el rendimiento.

20 La adición de vapor de agua aprovecha el efecto de la gasificación de carbón, según la cual el carbono en presencia de vapor de agua se convierte en gas de síntesis:



30 Una desventaja es que el gas de síntesis muy reactivo formar muchos subproductos no deseados, que en primer lugar tienen que separarse de manera compleja de la mezcla de productos de la deshidrogenación.

En el procedimiento descrito en el documento US4926005 se pone en contacto una mezcla de parafinas C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> antes de una deshidrogenación no oxidativa con un catalizador de deshidrogenación gastado en condiciones no deshidrogenantes, para aumentar la conversión de alcanos. El contacto previo tiene lugar a temperaturas de entre 0°C y 120°C y en ausencia de hidrógeno y oxígeno. Posiblemente se absorben en ese momento los componentes de S o N. No se habla de olefinas en la entrada.

40 El documento US4013733 describe que una mezcla de parafinas C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub> se mezcla con hidrógeno antes del contacto con el catalizador de deshidrogenación. Durante el contacto predominan temperaturas de entre 371°C y 677°C. La relación de hidrógeno con respecto a hidrocarburo se encuentra entre 1:1 y 20:1. El hidrógeno se inyecta directamente a la zona de deshidrogenación. El propósito de la adición de hidrógeno es producir aquellas sustancias objetivo que tienen el mismo número de átomos de carbono que las sustancias de partida, pero que presentan un número reducido de átomos de hidrógeno. No están contenidas olefinas en la mezcla utilizada.

45 El grupo de Neil M Schweitzer comenta igualmente el problema de la desactivación del catalizador provocada por deposiciones de carbono. Describe un sistema de catalizadores a base de cinc y sílice, que es adecuado tanto para la hidrogenación de propeno como para la deshidrogenación de propano:

50 Schweitzer *et al.*: Propylene Hydrogenation and Propane Dehydrogenation by a Single-Site Zn<sup>2+</sup> on Silica Catalyst. ACS Catal., 2014, 4 (4), págs. 1091-1098. DOI: 10.1021/cs401116p

La hidrogenación tuvo lugar a 200°C, la deshidrogenación a 550°C o a 650°C. Una desventaja es el elevado exceso de hidrógeno (la relación molar de hidrógeno:propeno es de aproximadamente 10:1) con el que se trabaja en este caso, dado que un exceso tan elevado puede influir negativamente en la reacción de equilibrio hidrogenación ↔ deshidrogenación, transcurriendo en particular la deshidrogenación de manera muy desfavorable. Por tanto, la hidrogenación y la deshidrogenación no se realizan como en este caso sucesivamente, sino que se estudian independientemente entre sí. Resulta además desventajoso que en el caso del cinc no se trata de un componente de hidrogenación efectivo para la hidrogenación de olefinas, que se adecuado sin limitación para la utilización a escala industrial.

60 La solicitud de patente europea 16188267.5 todavía no publicada en la fecha de solicitud aborda la deshidrogenación de gas licuado (LPG). Antes de la deshidrogenación está prevista opcionalmente una hidrogenación, para reducir el contenido en olefina del LPG hasta un valor por debajo del 1% en peso. La hidrogenación tiene lugar en fase líquida.

65

En cuanto a este estado de la técnica, la invención se basa en el objetivo de indicar un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos, en el que puedan usarse aquellas mezclas de uso que presentan un alto porcentaje de olefinas, es decir aproximadamente del 1% en peso al 10% en peso. Concretamente se pretende generar alquenos con de dos a cinco átomos de carbono a partir de alcanos con la misma longitud de cadena, es decir no se pretende modificar el número de átomos de carbono durante la deshidrogenación. Se pretende que el procedimiento pueda implementarse a escala industrial.

El objetivo se alcanza mediante un procedimiento con las siguientes etapas:

- 10 a) proporcionar una mezcla de sustancias utilizadas líquida a una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6,0 \cdot 10^5$  Pa, comprendiendo la mezcla de sustancias utilizadas alcanos con de dos a cinco átomos de carbono así como alquenos con de dos a cinco átomos de carbono, y ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos en la mezcla de sustancias utilizadas con respecto a su masa total a del 1% en peso al 10% en peso;
- 15 b) evaporar la mezcla de sustancias utilizadas mediante un aumento de la temperatura;
- c) añadir hidrógeno a la mezcla de sustancias utilizadas evaporada de tal manera que la relación molar de hidrógeno con respecto a los alquenos contenidos en la mezcla de sustancias utilizadas ascienda a entre 0,8:1 y 1,2:1;
- 20 d1) poner en contacto la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, con un catalizador sólido a una temperatura de entre  $450^\circ\text{C}$  y  $760^\circ\text{C}$  y una presión de desde  $0,1 \cdot 10^5$  Pa hasta  $6,0 \cdot 10^5$  Pa obteniendo una mezcla de productos, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos con de dos a cinco átomos de carbono en la mezcla de productos con respecto a su masa total a del 30% en peso al 70% en peso;
- 25 o
- d2) poner en contacto la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, con un primer catalizador sólido y una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6 \cdot 10^5$  Pa obteniendo un producto intermedio, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos en el producto intermedio con respecto a su masa total a del 0% en peso al 1% en peso y aumentándose la temperatura de la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, y/o del producto intermedio; y
- 30 e) poner en contacto el producto intermedio con un segundo catalizador sólido a una temperatura de entre  $450^\circ\text{C}$  y  $760^\circ\text{C}$  y una presión de desde  $0,1 \cdot 10^5$  Pa hasta  $6,0 \cdot 10^5$  Pa obteniendo una mezcla de productos, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos con de dos a cinco átomos de carbono en la mezcla de productos con respecto a su masa total a del 30% en peso al 70% en peso.

40 Un procedimiento de este tipo es un objeto de la invención.

Una idea básica de la invención consiste en hidrogenar los alquenos contenidos en la mezcla utilizada para dar los alcanos correspondientes, antes de que entren en contacto con el catalizador de deshidrogenación. Así se evita una deposición de coque no deseada. La hidrogenación tiene lugar mediante la adición ligera de hidrógeno (del 80% al 120% de la cantidad necesaria estequiométricamente). La hidrogenación tiene lugar o bien en un catalizador e hidrogenación previsto especialmente para ello, que se diferencia del catalizador de deshidrogenación, o en el catalizador de deshidrogenación.

50 Un aspecto importante de la invención consiste en que la hidrogenación (en el contacto con el primer catalizador) tiene lugar en fase gaseosa. Con este fin se evapora en primer lugar la mezcla de sustancias utilizadas líquida y entonces se dosifica el hidrógeno antes de la hidrogenación.

La adición de hidrógeno a la mezcla de sustancias utilizadas gaseosa (evaporada) tiene la ventaja de que no se tienen en cuenta los límites de solubilidad del hidrógeno: debido al en ocasiones elevado porcentaje de olefina, que se encuentra en la mezcla de sustancias utilizadas, también es necesaria una gran cantidad de hidrógeno para una hidrogenación completa. Si se quiere realizar la hidrogenación en fase líquida, el hidrógeno tendría que disolverse en la mezcla de sustancias utilizadas líquida, debiendo tenerse en cuenta los límites de solubilidad correspondientes. Una mezcla de sustancias utilizadas muy olefínica dado el caso ni siquiera podría hidrogenarse completamente en fase líquida, dado que la cantidad de hidrógeno necesaria para la hidrogenación no podría disolverse en la fase líquida. En consecuencia, en la deshidrogenación dispuesta aguas abajo se producirían deposiciones de coque debido a olefina no hidrogenada.

Un aspecto importante adicional de la invención es que la hidrogenación tiene lugar al mismo nivel de presión que la deshidrogenación, es decir entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6,0 \cdot 10^5$  Pa. Preferiblemente se realiza todo el procedimiento en condiciones isobáricas, es decir la mezcla de sustancias utilizadas ya se proporciona a la presión de reacción (de la deshidrogenación) y entonces se mantiene esta presión también durante la evaporación y la hidrogenación.

El motivo de esto es que la hidrogenación representa a estas elevadas presiones concretamente la reacción de equilibrio con respecto a la deshidrogenación: a temperaturas reducidas se favorece la hidrogenación, a elevadas temperaturas la deshidrogenación. En consecuencia, en el procedimiento según la invención se eleva la temperatura en el transcurso de la hidrogenación, de modo que solo después de la hidrogenación existe la elevada temperatura de deshidrogenación, que favorece la deshidrogenación en el segundo catalizador.

Por tanto, la utilización del catalizador de deshidrogenación para hidrogenar las olefinas se basa en el conocimiento de que la hidrogenación y deshidrogenación son reacciones de equilibrio, que pueden verse influidas termodinámicamente en un sentido deseado. Concretamente, temperaturas suaves (de 20°C a 220°C) favorecen la hidrogenación, mientras que a temperaturas mayores (de 450°C a 760°C) domina la deshidrogenación. Por consiguiente, según la invención se adaptan las condiciones termodinámicas en el primer contacto (para la hidrogenación) y en el segundo contacto (para la deshidrogenación) de tal manera que el equilibrio se desplace en el sentido deseado.

Más concretamente, la adaptación de las condiciones termodinámicas consisten en el aumento de la temperatura. Esto tiene lugar o bien porque se calienta el producto intermedio (es decir la mezcla utilizada hidrogenada) y/o bien por que la mezcla utilizada se calienta ya en su contacto con el primer catalizador. A este respecto, debe tenerse en cuenta que la hidrogenación es exotérmica y en este sentido también puede utilizarse el calor de reacción liberado de la hidrogenación para calentar previamente el producto intermedio generado. Por tanto, no son necesarios obligatoriamente medios para calentar el producto intermedio o la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno. Sin embargo, la temperatura de deshidrogenación (entre 450°C y 760°C) no puede alcanzarse en presencia del primer catalizador, dado que el primer catalizador entonces actuaría de manera deshidrogenante y se cubriría rápidamente con coque.

En una variante fundamental de la invención, el primer catalizador y el segundo catalizador son idénticos. Esto significa que en la hidrogenación y en la deshidrogenación se utiliza el mismo catalizador sólido. Esto reduce los costes de catalizador del procedimiento, dado que solo tiene que manipularse una sustancia catalíticamente activa para ambas etapas de proceso. Esto presupone que el catalizador cataliza tanto la hidrogenación (y a temperatura elevada) la deshidrogenación.

Para este propósito son adecuados básicamente aquellos catalizadores de soporte que presentan un material de soporte y aplicado sobre el mismo un componente activo para la hidrogenación. Como componente activo para la hidrogenación se tienen en cuenta aquellos elementos que están expuestos en los grupos 8, 9 y 10 del sistema periódico de elementos según la convención de la IUPAC. Son especialmente adecuados los elementos estaño y cinc. De manera especialmente preferible, el (primer y segundo) catalizador sólido presenta un material de soporte así como al menos estaño y/o cinc. Además o en lugar de estaño y/o cinc también pueden estar contenidos componentes activos para la hidrogenación adicionales, tales como, por ejemplo, níquel, platino o paladio.

Como material de soporte es adecuado opcionalmente dióxido de silicio o óxido de aluminio. También puede utilizarse una mezcla química o física de dióxido de silicio y óxido de aluminio como material de soporte. Las mezclas químicas de dióxido de silicio y óxido de aluminio se denominan a menudo sílice/alúmina. Pueden utilizarse como material de soporte sílice/alúmina tanto amorfa como cristalina (las denominadas zeolitas). Como material de soporte son también adecuados los aluminatos, que están formados por óxido de aluminio y un metal alcalinotérreo, tal como, por ejemplo, calcio. Como material de soporte para un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación combinado es adecuada por lo demás también la hidrotalcita.

Un sistema de estaño/cinc como primer y segundo catalizador especialmente adecuado sobre óxido de aluminio modificados con calcio o su producción y utilización en la deshidrogenación se da a conocer en los documentos US4152365, US4926005 y US5151401. Este catalizador contiene adicionalmente también platino.

Una segunda variante fundamental de la invención prevé que para la hidrogenación y para la deshidrogenación se utilicen diferentes catalizadores. Por tanto, el primer y el segundo catalizador sólido no son idénticos. La ventaja de esto es que los catalizadores pueden optimizarse para su respectivo objetivo.

Como primer catalizador sólido se usa preferiblemente un catalizador de soporte, que comprende un material de soporte y aplicado sobre el mismo al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, platino y paladio, es decir un catalizador que puede influir de manera especialmente ventajosa en la hidrogenación.

Como material de soporte es adecuado a su vez dióxido de silicio o óxido de aluminio o una mezcla física o química de los mismos; igual como se expuso anteriormente con respecto al catalizador combinado. Como segundo catalizador es adecuado entonces un sistema tal como se describió anteriormente como primer y segundo catalizador.

El procedimiento está previsto para procesar mezclas de sustancias utilizadas, que presentan la siguiente especificación:

• propano:	del 0% en peso al 50% en peso;
• isobutano:	del 0% en peso al 100% en peso;
• n-butano:	del 0% en peso al 100% en peso;
• propeno:	del 0% en peso al 10% en peso;
• isobuteno:	del 0% en peso al 10% en peso;
• n-buteno:	del 0% en peso al 10% en peso;
• suma de otras sustancias:	del 0% en peso al 5% en peso.

Por consiguiente se trata esencialmente de una mezcla de hidrocarburos C<sub>3</sub> y/o C<sub>4</sub>.

5 Los componentes contenidos suman el 100% en peso. Todos los componentes mencionados pueden estar contenidos, pero no tienen que estarlo. "Otras sustancias" son los componentes previamente no enumerados explícitamente. Además es aplicable la condición de que el porcentaje en masa de los alquenos en la mezcla de sustancias utilizadas con respecto a su masa total asciende a del 1% en peso al 10% en peso, y que la mezcla de sustancias utilizadas se proporciona líquida a una presión de entre 0,1·10<sup>5</sup> Pa y 6,0·10<sup>5</sup> Pa.

10 Es importante que en presencia del primer catalizador todavía no se alcance la temperatura de deshidrogenación. Por tanto, la mezcla de sustancias utilizadas mezclada con el hidrógeno o el producto intermedio generado a partir de la misma se aproxima solo progresivamente a la temperatura de deshidrogenación. Por tanto, el procedimiento se realiza en un aparato, que presenta una zona de calentamiento y una zona de reacción, estando dispuesto el primer catalizador en la zona de calentamiento y el segundo catalizador en la zona de reacción, y calentándose la mezcla de sustancias utilizadas o el producto intermedio en la zona de calentamiento de tal manera que entra con una temperatura de entre 450°C y 760°C en la zona de reacción. Por tanto, el contacto con el primer catalizador sólido (es decir la hidrogenación) tiene lugar en la zona de calentamiento a temperaturas a las que la deshidrogenación preferiblemente no es termodinámica. Las temperaturas de hidrogenación típicas se encuentran a entre 20°C y 220°C.

15 Sin embargo, en el presente documento la temperatura de hidrogenación puede encontrarse más alta que a la que tiene que evaporarse la mezcla de sustancias utilizadas a la presión de reacción de la deshidrogenación. Es decir, la temperatura de hidrogenación puede encontrarse también entre 220°C y 450°C, por ejemplo, a 350°C. Es decir, para la delimitación entre la zona de calentamiento y la zona de reacción resulta decisivo alcanzar un estado termodinámico, en el que el equilibrio bascula entre la hidrogenación y la deshidrogenación.

20 De manera muy especialmente preferible el procedimiento se realiza en condiciones isobáricas, es decir, la presión que predomina en la deshidrogenación, predomina también en la hidrogenación y en la dosificación del hidrógeno y en la evaporación de la mezcla de sustancias utilizadas, que ya se proporciona a la presión de deshidrogenación. A este respecto las pérdidas de presión por corriente/dinámica de gases son despreciables.

25 Un aparato adecuado para la realización del procedimiento según la invención comprende una alimentación para la recepción de una mezcla de sustancias utilizadas líquida, que se encuentra a una presión de entre 0,1·10<sup>5</sup> Pa y 6,0·10<sup>5</sup> Pa, un evaporador para evaporar la mezcla de sustancias utilizadas mediante el aumento de su temperatura, un componente para dosificar hidrógeno a la mezcla de sustancias utilizadas evaporada, una zona de calentamiento para calentar la mezcla de sustancias utilizadas evaporada o un producto intermedio que resulta de la misma, medios para calentar la zona de calentamiento, una zona de reacción para poner en contacto el producto intermedio con un segundo catalizador sólido, en la que está dispuesto el segundo catalizador sólido, y medios para calentar la zona de reacción hasta una temperatura de entre 450°C y 760°C. En el tramo de calentamiento del aparato debe disponerse un primer catalizador sólido y diseñarse todo el aparato para una presión de entre 0,1·10<sup>5</sup> Pa y 6,0·10<sup>5</sup> Pa, para que el procedimiento pueda ejecutarse en condiciones isobáricas. Un aparato de este tipo es igualmente objeto de la invención.

30 Como ya se ha explicado anteriormente, el equilibrio entre la hidrogenación y la deshidrogenación se desplaza con una temperatura mayor hacia la deshidrogenación. Pero si adicionalmente se alimenta hidrógeno, el equilibrio se desplaza de nuevo hacia la hidrogenación. Esto sucede también a temperaturas elevadas (entre 450°C y 760°C), a las que de lo contrario se lleva a cabo más bien la deshidrogenación. Por tanto, también es posible llevar a cabo la hidrogenación y la deshidrogenación en una etapa en un catalizador en condiciones de deshidrogenación. Por tanto, la adición de hidrógeno según la invención también puede tener lugar al reactor de deshidrogenación en condiciones de deshidrogenación, debiendo tenerse en cuenta que el contenido en hidrógeno está tan limitado que corresponde en límites muy estrechos al contenido en olefina en la alimentación (la relación molar de hidrógeno con respecto a los alquenos contenidos en la mezcla de sustancias utilizadas se encuentra entre 0,8:1 y 1,2:1), para no trabajar en contra del equilibrio.

El procedimiento de una sola etapa que resulta de ello tiene en común con el procedimiento de dos etapas explicado anteriormente la correlación controlada del hidrógeno con respecto a las olefinas.

5 Por tanto, un procedimiento correspondiente es igualmente un objeto de la invención. Presenta las siguientes etapas:

- 10 a) proporcionar una mezcla de sustancias utilizadas líquida a una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6,0 \cdot 10^5$  Pa, comprendiendo la mezcla de sustancias utilizadas alcanos con de dos a cinco átomos de carbono así como alquenos con de dos a cinco átomos de carbono, y ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos en la mezcla de sustancias utilizadas con respecto a su masa total a del 1% en peso al 10% en peso;
- b) evaporar la mezcla de sustancias utilizadas mediante un aumento de la temperatura;
- 15 c) añadir hidrógeno a la mezcla de sustancias utilizadas evaporada de tal manera que la relación molar de hidrógeno con respecto a los alquenos contenidos en la mezcla de sustancias utilizadas ascienda a entre 0,8:1 y 1,2:1;
- 20 d) poner en contacto la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, con un catalizador sólido a una temperatura de entre  $450^\circ\text{C}$  y  $760^\circ\text{C}$  y una presión de desde  $0,1 \cdot 10^5$  Pa hasta  $6,0 \cdot 10^5$  Pa obteniendo una mezcla de productos, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos con de dos a cinco átomos de carbono en la mezcla de productos con respecto a su masa total a del 30% en peso al 70% en peso.

25 A este respecto, como catalizador sólido se utiliza un sistema adecuado para la deshidrogenación, que es catalíticamente eficaz tanto para la hidrogenación como para la deshidrogenación, preferiblemente un catalizador que comprende un material de soporte y aplicado sobre el mismo al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, platino y paladio. El procedimiento de una sola etapa puede interpretarse por lo demás también como procedimiento de dos etapas, en el que en ambas etapas se utiliza el catalizador idéntico. De este modo queda claro la idea de la invención común, en la que se basan ambas variantes.

30 La invención se explicará ahora más detalladamente mediante un diagrama de flujo de proceso simplificado:

Figura 1: diagrama de flujo de proceso del procedimiento según la invención.

35 La mezcla de sustancias utilizadas, *alimentación*, se suministra en forma líquida, concretamente al nivel de presión de la deshidrogenación posterior.

40 En un evaporador 1 se evapora la mezcla de sustancias utilizadas. Esto tiene lugar mediante calentamiento. En un componente 2 se dosifica a la mezcla de sustancias utilizadas evaporada hidrógeno,  $H_2$ , concretamente lo más exactamente posible la cantidad molar (estequiométrica) de alquenos contenidos en la mezcla de sustancias utilizadas. La mezcla de sustancias utilizadas gaseosa enriquecida con hidrógeno se pone ahora en contacto con un primer catalizador sólido 3. A este respecto, los alquenos contenidos en la mezcla de sustancias utilizadas, *alimentación*, se hidrogenan con el hidrógeno suministrado,  $H_2$ , para dar los alcanos correspondientes. A este respecto se obtiene un producto intermedio, *producto intermedio*, cuyo porcentaje en alquenos se encuentra ahora por debajo del 1% en peso.

50 A más tardar ahora se lleva el producto intermedio en un intercambiador de calor 4 hasta un nivel de temperatura necesario para la deshidrogenación (de  $450^\circ\text{C}$  a  $760^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, también es posible llevar a cabo un calentamiento previo ya durante la hidrogenación en el primer catalizador 3, siempre que de este modo no se desplace la reacción de equilibrio hacia la deshidrogenación. También debe tenerse en cuenta que ya mediante la hidrogenación exotérmica se libera calor de reacción, que fluye al producto intermedio.

55 Dado que la temperatura de la mezcla de sustancias utilizadas o del producto intermedio que resulta de la misma aumenta desde la dosificación del hidrógeno en el componente 2 hasta en el intercambiador de calor 4, esta zona debe interpretarse como zona de calentamiento.

60 El producto intermedio se somete ahora mediante el contacto con un segundo catalizador 5 a una deshidrogenación, de modo que se produce una mezcla de productos, *producto*, que contiene de nuevo un alto porcentaje de alquenos (del 30 al 70% en peso). Esto tiene lugar en una zona de reacción del procedimiento, que sigue a la zona de calentamiento. El límite entre la zona de calentamiento y la zona de reacción se encuentra allí donde la temperatura es tan alta que la deshidrogenación es preferiblemente termodinámica con respecto a la hidrogenación. Dado que la deshidrogenación es endotérmica, son necesarios de manera correspondiente medios para calentar la zona de reacción; por ejemplo, un quemador de gas (no representado).

El primer catalizador 3 y el segundo catalizador 5 pueden ser diferentes o idénticos. La zona de calentamiento y la zona de reacción pueden estar separadas a nivel de aparatos o estar integradas. En el caso de un modo de funcionamiento isobárico se diferencian por la temperatura.

5 Lista de números de referencia

- 1: evaporador
- 2: componente
- 3: primer catalizador sólido
- 10 4: intercambiador de calor
- 5: segundo catalizador sólido

- alimentación: mezcla de sustancias utilizadas
- 15 producto intermedio: producto intermedio
- producto: mezcla de productos

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de alquenos mediante la deshidrogenación de alcanos, con las siguientes etapas:
- 5
- a) proporcionar una mezcla de sustancias utilizadas líquida a una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6,0 \cdot 10^5$  Pa, comprendiendo la mezcla de sustancias utilizadas alcanos con de dos a cinco átomos de carbono así como alquenos con de dos a cinco átomos de carbono, y ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos en la mezcla de sustancias utilizadas con respecto a su masa total a del 1% en peso al 10% en peso;
- 10
- b) evaporar la mezcla de sustancias utilizadas mediante un aumento de la temperatura;
- c) añadir hidrógeno a la mezcla de sustancias utilizadas evaporada de tal manera que la relación molar de hidrógeno con respecto a los alquenos contenidos en la mezcla de sustancias utilizadas ascienda a entre 0,8:1 y 1,2:1;
- 15
- d1) poner en contacto la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, con un catalizador sólido a una temperatura de entre  $450^\circ\text{C}$  y  $760^\circ\text{C}$  y una presión de desde  $0,1 \cdot 10^5$  Pa hasta  $6,0 \cdot 10^5$  Pa obteniendo una mezcla de productos, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos con de dos a cinco átomos de carbono en la mezcla de productos con respecto a su masa total a del 30% en peso al 70% en peso;
- 20
- o
- d2) poner en contacto la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, con un primer catalizador sólido y una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6 \cdot 10^5$  Pa obteniendo un producto intermedio, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos en el producto intermedio con respecto a su masa total a del 0% en peso al 1% en peso y aumentándose la temperatura de la mezcla de sustancias utilizadas que contiene hidrógeno, evaporada, y/o del producto intermedio; y
- 25
- e) poner en contacto el producto intermedio con un segundo catalizador sólido a una temperatura de entre  $450^\circ\text{C}$  y  $760^\circ\text{C}$  y una presión de desde  $0,1 \cdot 10^5$  Pa hasta  $6,0 \cdot 10^5$  Pa obteniendo una mezcla de productos, ascendiendo el porcentaje en masa de los alquenos con de dos a cinco átomos de carbono en la mezcla de productos con respecto a su masa total a del 30% en peso al 70% en peso.
- 30
- 35
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer catalizador y el segundo catalizador son idénticos.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador comprende un material de soporte así como al menos un elemento seleccionado de los grupos 8, 9 y 10 del sistema periódico de elementos según la convención de la IUPAC.
- 40
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el catalizador comprende un material de soporte así como al menos estaño y/o cinc.
- 45
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, caracterizado porque en el caso del material de soporte se trata de dióxido de silicio o de óxido de aluminio o de una mezcla de dióxido de silicio y óxido de aluminio.
- 50
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, caracterizado porque en el caso del material de soporte se trata de un aluminato, que está formado por óxido de aluminio y un metal alcalinotérreo.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, caracterizado porque es en el caso del material de soporte se trata de hidrotalcita.
- 55
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer catalizador y el segundo catalizador son diferentes.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el primer catalizador comprende un material de soporte y aplicado sobre el mismo al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, platino y paladio.
- 60
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque en el caso del material de soporte se trata de dióxido de silicio o de óxido de aluminio o de una mezcla de dióxido de silicio y óxido de aluminio.
- 65
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado porque la mezcla de sustancias utilizadas presenta la siguiente composición, que suma el 100% en peso:

## ES 2 750 237 T3

• propano:	del 0% en peso al 50% en peso;
• isobutano:	del 0% en peso al 100% en peso;
• n-butano:	del 0% en peso al 100% en peso;
• propeno:	del 0% en peso al 10% en peso;
• isobuteno:	del 0% en peso al 10% en peso;
• n-buteno:	del 0% en peso al 10% en peso;
• suma de otras sustancias:	del 0% en peso al 5% en peso.

5 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 11, realizado en un aparato que presenta una zona de calentamiento y una zona de reacción, estando dispuesto el primer catalizador en la zona de calentamiento y el segundo catalizador en la zona de reacción, y calentándose la mezcla de sustancias utilizadas o el producto intermedio en la zona de calentamiento de tal manera que entra con una temperatura de entre 450°C y 760°C en la zona de reacción.

10 13.- Procedimiento según la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado porque se realiza en condiciones isobáricas.

15 14.- Aparato para la realización de un procedimiento según la reivindicación 12 o 13, que comprende una alimentación para la recepción de una mezcla de sustancias utilizadas líquida, que está a una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6,0 \cdot 10^5$  Pa, un evaporador para evaporar la mezcla de sustancias utilizadas mediante el aumento de su temperatura, un componente para dosificar hidrógeno a la mezcla de sustancias utilizadas evaporada, una zona de calentamiento para calentar la mezcla de sustancias utilizadas evaporada o un producto intermedio que resulta de la misma, Medios para calentar la zona de calentamiento, una zona de reacción para poner en contacto el producto intermedio con un segundo catalizador sólido, en la que está dispuesto el segundo catalizador sólido, y medios para calentar la zona de reacción hasta una temperatura de entre 450°C y 760°C, caracterizado porque en el tramo de calentamiento está dispuesto un primer catalizador sólido y porque todo el aparato está diseñado para una presión de entre  $0,1 \cdot 10^5$  Pa y  $6,0 \cdot 10^5$  Pa.

20

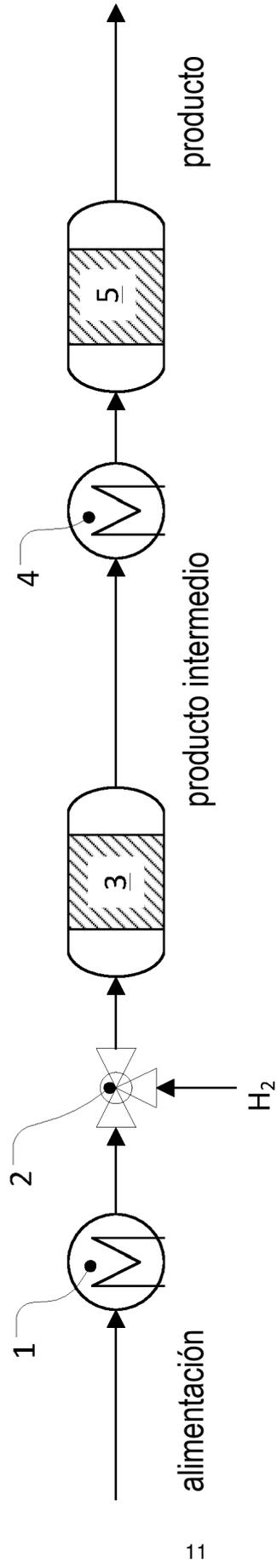


Fig. 1