

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 635**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)
C07C 5/05 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
C07C 7/163 (2006.01)
C07C 11/08 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2016 E 16170274 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3246303**

54 Título: **Producción de n-pentanal a partir de mezclas de sustancias de empleo pobres en buteno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRANKE, ROBERT;
ALTMANN, LENA;
HECHT, CORINNA;
DERCKS, BENEDIKT;
SPOHR, HANNA y
ZANTHOFF, HORST-WERNER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 765 635 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

Producción de n-pentanal a partir de mezclas de sustancias de empleo pobres en buteno

5 La invención aborda la cuestión de cómo se puede producir n-pentanal por la vía de hidroformilación a partir de mezclas de sustancias de empleo, que presentan una proporción reducida de n-buteno y una gran proporción de n-butano. Concretamente se buscan soluciones para poder optimizar adicionalmente procesos establecidos para la hidroformilación de tales mezclas pobres en buteno respecto a la reutilización.

Los grupos de sustancias discutidos en este contexto son esencialmente alquenos (olefinas), alcanos (parafinas), aldehídos y alcoholes. Estos conceptos se emplean en este caso correspondientemente a la terminología habitual en química.

10 En la química orgánica, los grupos de sustancias se dividen y se identifican comúnmente según el número de sus átomos de carbono. En este caso se antepone el prefijo C_n a la clase de sustancias de interés, representando n el número de respectivos átomos de carbono de la sustancia. A modo de ejemplo, si se habla de C₄-alquenos, se indican las cuatro olefinas isoméricas con cuatro átomos de carbono, esto es, isobuteno, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno.

15 Los alcanos saturados son apenas reactivos y, por lo tanto, se emplean predominantemente como combustible o agente propulsor para aerosoles.

20 A partir de los alquenos más reactivos, entre tanto se pueden construir hidrocarburos con un mayor número de átomos de carbono, que abren un amplio espectro de aplicación y, de este modo, obtienen precios de venta más elevados que las sustancias de partida con un número reducido de átomos de carbono. De este modo se añade valor a la química orgánica industrial.

Una clase de sustancias significativa económicamente, que se produce a partir de alquenos inferiores por esta motivación, son los aldehídos. El aldehído con tres átomos de carbono se llama propanal. Existen dos C₄-aldehídos, concretamente n-butanal e iso-butanal.

25 A los aldehídos con cinco átomos de carbono pertenecen las sustancias isoméricas n-pentanal (también llamado aldehído valérico), iso-pentanal (aldehído iso-valérico), (S)-2-metilbutiraldehído, (R)-2-metilbutiraldehído y terc-pentanal. Es de interés económico aldehído valérico, que se emplea como acelerador de vulcanización. Además, mediante condensación aldólica y subsiguiente hidrogenación, el aldehído valérico se puede transformar en 2-propilheptanol, un alcohol que representa a su vez una sustancia de partida para otras síntesis en dirección a plastificantes de PVC, detergentes y agentes lubricantes. En el documento US8581008 se encuentra información
30 adicional a tal efecto.

Mediante hidroformilación de n-buteno se produce n-pentanal.

N-buteno es un término genérico para las tres C₄-olefinas lineales 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. En la mayor parte de los casos se trata de una mezcla que contiene estas tres sustancias isoméricas; la composición exacta depende del estado termodinámico.

35 Generalmente, se entiende por hidroformilación (oxo-reacción) la reacción de compuestos insaturados, como en especial olefinas con gas de síntesis (hidrógeno y monóxido de carbono) en aldehídos, cuyo número de átomos de carbono excede en uno al número de átomos de carbono de compuestos de partida. Correspondientemente, para la producción de C₅-aldehídos se hidroformila buteno.

40 Se encuentra una descripción completa del actual estado de la hidroformilación en: Armin Börner, Robert Franke: Hydroformylation. Fundamentals, Processes and Applications in Organic Synthesis. Volúmenes 1 y 2. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania 2016.

Por el documento US9272973 es conocido un procedimiento establecido para la producción de n-pentanal. Los inventores parten de este estado de la técnica más próximo.

45 En la hidroformilación para la producción de aldehído valérico practicada en este documento se utiliza una mezcla de empleo que contiene 35 % de 2-butenos y únicamente 1 % de 1-buteno. El resto es butano, que presenta comportamiento inerte en la hidroformilación. La mezcla extremadamente pobre en 1-buteno se hidroformila en presencia de un sistema catalizador homogéneo, que comprende un ligando bifosfito especial, simétrico, que se estabiliza mediante adición de una amina. Como disolvente se menciona benzoato de isononilo. Con este sistema catalizador se obtienen rendimientos en buteno de 60 a 75 %.

Para el aumento de la eficiencia material, el documento WO2015/086634A1 propone separar los alquenos no transformados de la mezcla de reacción con ayuda de una membrana, y transformar éstos en una segunda etapa de hidroformilación con ayuda de la tecnología SILP. Los alcanos inertes se descargan del proceso igualmente con la membrana, de modo que ya no interfieran en la hidroformilación. Mediante esta medida, los butenos contenidos en la mezcla de sustancias de empleo se pueden aprovechar muy bien como materiales, es decir, transformar en aldehídos. Los butanos contenidos en la mezcla de sustancias de empleo quedan sin utilizar entretanto.

Una posibilidad de aprovechar químicamente los alcanos mejor que quemarlos consiste en deshidrogenarlos. Mediante deshidrogenación se pueden transformar alcanos en alquenos, más reactivos y, por consiguiente, útiles químicamente de diversas maneras. Sin embargo, esto requiere energía. Ya que los alcanos son materias primas relativamente económicas, una deshidrogenación realizada económicamente, en especial de modo especialmente eficiente desde el punto de vista energético, obtiene una producción considerable. Por este motivo existe una oferta considerable de tecnologías disponibles comercialmente para la deshidrogenación de alquenos, más exactamente del C₃-alcano propano. Se encuentra un amplio estudio de mercado en: Victor Wan, Marianna Asaro: Propane Dehydrogenation Process Technologies, octubre de 2015. Disponible en IHS CHEMICAL, Process Economics Program RP267A.

Ya que la deshidrogenación de propano se realiza en el contexto de craqueadores de nafta, estos procesos están diseñados y optimizados en su totalidad a un rendimiento en dimensión petroquímica. De este modo, la capacidad de una deshidrogenación de propano asciende aproximadamente a 500 000 t/a de propileno según el proceso de UHDE STAR® Prozess (véase el informe PEP citado anteriormente, páginas 2-11). Éstos son órdenes de magnitud que se diferencian muy claramente de los de la hidroformilación realizada industrialmente; de este modo, la capacidad de una instalación oxo de grandes dimensiones asciende únicamente a 100 000 t/a (Börner/Franke, sección introducción). Por lo tanto, desde el punto de vista económico no tiene sentido deshidrogenar en primer lugar propano con ayuda de una gran instalación costosa, y después hidroformilar una pequeña parte del propeno obtenido, siempre que el propeno excedente no se utilice, por ejemplo, para la producción de polipropileno.

Por este motivo, en la literatura no se suele informar de una combinación de una deshidrogenación con una subsiguiente hidroformilación. En el campo de la química C₃, el documento US6914162B2 describe la combinación de una deshidrogenación de propano con subsiguiente hidroformilación del propeno obtenido. Por consiguiente, la deshidrogenación está dispuesta contracorriente antes de la hidroformilación. En este contexto, "contracorriente" significa almacenado previamente en la cadena de producción. En el documento US2006/0122436A1 se esboza un proceso similar, que también trabaja con n-butano como sustancia de empleo.

El documento WO2015/132068A1 describe la deshidrogenación de alcanos C₃ a C₅ con hidroformilación dispuesta con la corriente (es decir, en el sentido de la producción). Sin embargo, esta última se efectúa en presencia de un sistema catalizador heterogéneo, por lo cual este proceso se diferencia claramente de los procedimientos oxo realizados industrialmente hasta la fecha, catalizados por vía homogénea, desde el punto de vista mecánico.

Otro motivo por el cual la deshidrogenación y la hidroformilación no se combinan en la práctica es que en la deshidrogenación, además de los alquenos deseados, se producen muchos otros compuestos de carbono, que son muy perjudiciales en la hidroformilación. Un ejemplo a tal efecto es, por ejemplo, 1,3-butadieno, que actúa como inhibidor en la hidroformilación. Tales sustancias interferentes se deben separar de manera complicada (es decir, costosa) de los alquenos, antes de que éstos se puedan hidroformilar.

La separación intermedia de las sustancias producidas en la deshidrogenación, no deseadas en la hidroformilación, se aborda en el documento US8889935. Sin embargo, este procedimiento sirve principalmente para producir la C₄-olefina lineal 1-buteno mediante deshidrogenación de n-butano. En este contexto se propone transformar el 2-buteno, formado en la deshidrogenación de n-butano como producto secundario, en n-pentanal mediante hidroformilación. Las sustancias interferentes producidas en la deshidrogenación, como 1,3-butadieno, se derivatizan, o bien se hidrogenan selectivamente antes de la hidroformilación.

Finalmente, el documento US5998685 describe un procedimiento en el que se deshidrogenan mezclas de sustancias de empleo que contienen n-butano e iso-butano y en primer lugar se oligomerizan los alquenos obtenidos en este caso, y finalmente se hidroformilan los oligómeros de olefina obtenidos. Ya que los catalizadores empleados en la oligomerización reaccionan igualmente de manera muy sensible ante productos secundarios que se forman en la deshidrogenación de butano, entretanto se conecta una purificación costosa.

Respecto a este estado de la técnica se puede decir que, debido a las diferencias en rendimiento y a las sustancias interferentes formadas inevitablemente, la deshidrogenación de alcano con subsiguiente hidroformilación no ha cobrado ningún tipo de significado práctico.

Pero tampoco la combinación inversa, en la que la hidroformilación está dispuesta contracorriente antes de la deshidrogenación, se encuentra apenas en la literatura de patentes:

de este modo, el documento MY140652A da a conocer un procedimiento para la producción de oxo-alcoholes, en el que los alcanos no transformados en la hidroformilación se separan de la mezcla de hidroformilación y se someten a una deshidrogenación. Los alquenos obtenidos en este caso se mezclan con la sustancia de empleo fresca y se isomerizan aún antes de la hidroformilación. La sustancia de empleo procede de un proceso de Fischer-Tropsch y comprende esencialmente alcanos y alquenos con ocho a diez átomos de carbono.

En este proceso, antes de la deshidrogenación los alcanos se separan por destilación de los alcanos no transformados en la hidroformilación de manera costosa. Concretamente, los alcanos son indeseables en la deshidrogenación, ya que, debido a su reactividad, hasta cuatro veces más elevada en comparación con alcanos, forman muchos productos de oxidación, como CO y CO₂, lo que conduce en último término a una rápida coquefacción de los catalizadores; véase R. Nielsen: Process Economics Program Report 35F On-Purpose Butadiene Production II. Diciembre de 2014, página 39, disponible en ihs.com/chemical. Por el mismo motivo, los proveedores de procesos de deshidrogenación comerciales desaconsejan llevar alcanos a la deshidrogenación.

Por lo tanto, el problema práctico de sustancias interferentes de separación complicada consiste también en la disposición de una deshidrogenación con la corriente de una hidroformilación. Además, incluso con una instalación oxo apenas será posible aprovechar aproximadamente al máximo una instalación de deshidrogenación en formato habitual a escala mundial.

En resumen, se puede señalar que las combinaciones de deshidrogenación e hidroformilación, o bien de hidroformilación y deshidrogenación, no se realizan industrialmente, ya que los órdenes de magnitud técnicos no coinciden, y ya que las especificaciones de los productos y eductos de los respectivos procesos son incompatibles y, por lo tanto, requieren una separación intermedia costosa.

A la vista de lo expuesto, la invención toma como base la tarea de perfeccionar un procedimiento para la producción de n-pentanal a partir de mezclas de sustancias de empleo con una proporción reducida de n-buteno y una gran proporción de n-butano, de modo que se aumente la reutilización de la mezcla de sustancias de empleo. El procedimiento se podrá realizar en formato industrial de manera rentable. En especial se reforzará una instalación oxo existente para la mejor explotación de materias primas.

Esta tarea se soluciona mediante una combinación de una hidroformilación y una deshidrogenación, consistiendo la particularidad en que la deshidrogenación está dispuesta con la corriente tras la hidroformilación, y en este caso presenta unas dimensiones claramente menores que las deshidrogenaciones convencionales que están previstas contracorriente. Una separación de productos hábil elimina sustancias interferentes formadas en el proceso de manera efectiva.

Concretamente, es objeto de la invención un procedimiento para la producción de n-pentanal con los siguientes pasos:

- a) puesta a disposición de una mezcla de sustancias de empleo que presenta la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|--------------------------------|
| • n-butano: | 70 % en peso bis 90 % en peso; |
| • n-buteno: | 10 % en peso bis 30 % en peso; |
| • 1-buteno: | 0 % en peso bis 3 % en peso; |
| • isobuteno: | 0 % en peso bis 3 % en peso; |
| • isobutano: | 0 % en peso bis 3 % en peso; |
| • 1.3-butadieno: | 0 % en peso a 1 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 1 % en peso; |

- b) mezclado de la mezcla de sustancias de empleo con un reciclado, bajo obtención de una alimentación;
- c) carga de la alimentación con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un primer sistema catalizador con el fin de transformar al menos una parte del n-buteno contenido en la alimentación en aldehídos en la vía de la hidroformilación, mediante lo cual se obtiene una mezcla de hidroformilación;
- d) obtención de una fracción de productos primarios a partir de la mezcla de hidroformilación, presentando la fracción de productos primarios la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|--------------------------------|
| • n-pentanal: | 90 % en peso a 98.5 % en peso; |
| • 2-metilbutanal: | 0 % en peso a 5 % en peso; |
| • 3-metilbutanal: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 2 % en peso; |

- e) obtención de una fracción secundaria de la mezcla de hidroformilación, presentando la fracción secundaria la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|------------------------------|
| • n-butano: | 80 % en peso a 92 % en peso; |
| • n-buteno: | 8 % en peso a 20 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 1 % en peso; |

- 5 f) sometimiento de la fracción secundaria a una deshidrogenación en presencia de un segundo sistema catalizador bajo obtención de una mezcla de deshidrogenación que presenta la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|------------------------------|
| • n-buteno: | 50 % en peso a 60 % en peso; |
| • n-butano: | 40 % en peso a 50 % en peso; |
| • metano: | 0 % en peso a 4 % en peso; |
| • eteno: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| • propeno: | 0 % en peso a 2 % en peso; |
| • 1.3-butadieno: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 1 % en peso; |

- 10 g) sometimiento de la mezcla de deshidrogenación a una hidrogenación selectiva en presencia de un tercer sistema catalizador bajo obtención de una mezcla de hidrogenación que presenta la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|----------------------------------|
| • n-buteno: | 50 % en peso a 60 % en peso; |
| • n-butano: | 40 % en peso a 50 % en peso; |
| • 1.3-butadieno: | 0 ppm en peso a 500 ppm en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 5 % en peso; |

- 15 h) empleo inmediato de la mezcla de hidrogenación como reciclado o purificación de la mezcla de hidrogenación bajo obtención del reciclado, efectuándose la deshidrogenación sin adición de un agente oxidante, o efectuándose la deshidrogenación con adición de oxígeno, ascendiendo la cantidad de oxígeno añadida, referida a la masa de n-butano contenido en la fracción secundaria, a 1,4 % en peso hasta 14 % en peso.

20 La invención se basa en el conocimiento de que, con un gasto inesperadamente reducido, es posible obtener el n-butano no transformable en la hidroformilación como fracción secundaria, y reciclar los butenos obtenidos de este modo de vuelta a la hidroformilación, para transformarlos en los aldehidos deseados en ésta. De este modo, los átomos de C contenidos en la mezcla de sustancias de empleo se aprovechan de modo muy eficiente. En este caso es sorprendente que los productos secundarios formados en la deshidrogenación en cantidades considerables (por regla general, éstos ocupan aproximadamente 8 % en peso de la descarga de deshidrogenación), se puedan eliminar con instalaciones de separación ya presentes, por lo cual se reduce el gasto añadido para la eliminación de sustancias interferentes. La hidroformilación reacciona generalmente de manera sensible solo ante productos secundarios formados en una deshidrogenación dispuesta con la corriente, y a partir de una fracción de los mismos puede formar incluso productos de valor adicionales, además de n-pentanal. Por lo tanto, en consecuencia el proceso es rentable, aunque la deshidrogenación signifique una demanda adicional de energía. Ya que la deshidrogenación presenta dimensiones relativamente reducidas, generalmente su demanda de energía se puede cubrir al menos en parte con energía excedente de otros procesos. Detalles a este respecto más adelante.

Como ya se ha mencionado, la deshidrogenación requiere mucha energía. Por consiguiente, la eficiencia de este proceso depende en gran medida del sistema catalizador empleado. En el caso del segundo sistema catalizador, que se emplea para la deshidrogenación, se trata preferentemente de un producto sólido, que contiene platino,

estaño y óxido de aluminio. Además pueden estar contenidos otros materiales catalíticamente activos, como por ejemplo cinc y/o calcio. En especial, el Al_2O_3 está modificado con Zn y/o Ca. Los correspondientes catalizadores se denominan frecuentemente sistemas de Pt/Zn, y se pueden extraer de los documentos US4152365, US4926005 y US5151401. La deshidrogenación se puede efectuar en su presencia en la fase gaseosa, a una presión de $0.8 \cdot 10^5$ Pa a $1.2 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 450°C a 700°C . Consecuentemente, la deshidrogenación está catalizada por vía heterogénea, lo que permite prescindir de una costosa separación del segundo sistema catalizador de la mezcla de deshidrogenación. La deshidrogenación tiene lugar preferentemente a una temperatura relativamente reducida entre 450°C y 530°C , lo que ahorra energía. El espectro de productos obtenido en este caso es apropiado para el fin requerido en este caso. También en esta deshidrogenación relativamente fría, las presiones debían situarse entre $0.8 \cdot 10^5$ Pa y $1.2 \cdot 10^5$ Pa.

Ya que el catalizador se desactiva con el tiempo debido a depósitos de coque, éste se debe regenerar o cambiar regularmente. Esto se facilita estando previstos para la deshidrogenación al menos dos reactores calentados respectivamente y cargados con el segundo sistema catalizador respectivamente, pudiéndose alimentar los reactores opcionalmente por separado o al mismo tiempo en paralelo y/o en serie con fracción secundaria. De este modo se puede siempre desconectar un reactor y desmontar, o bien regenerar el catalizador de deshidrogenación contenido en el mismo, mientras que el otro reactor continúa funcionando. Por consiguiente, el proceso se puede guiar continuamente. La regeneración se efectúa mediante lavado con aire (preferentemente caliente) o vapor de agua, con lo cual se quema el coque. La regeneración se efectúa preferentemente in situ, es decir, sin desmontaje del reactor.

Un perfeccionamiento de la invención especialmente preferente prevé que la deshidrogenación se realice en un reactor que se calienta eléctricamente. Se debe entender por una calefacción eléctrica tanto una calefacción por resistencia óhmica como también un reactor calentado por inducción.

Una deshidratación calentada eléctricamente es inusual, ya que tales reactores se calientan habitualmente con gas de combustión. Por lo tanto, la calefacción eléctrica es posible, ya que la deshidrogenación empleada en este caso es relativamente reducida. La calefacción eléctrica tiene la ventaja decisiva de que se puede accionar con energía eléctrica excedente, como se produce, por ejemplo, a partir de fuentes de energía renovables. De este modo, la deshidrogenación se puede accionar selectivamente si, debido a las presentes condiciones climáticas, se produce mucha corriente a partir de fuerza eólica o solar, pero ésta no se demanda en la red. De este modo, la instalación puede ofrecer selectivamente rendimiento de control negativo para la red eléctrica.

La hidrogenación selectiva sirve para la neutralización de sustancias interferentes que se producen en la deshidrogenación, por ejemplo, hidrocarburos poliinsaturados, como 1,3-butadieno. En este caso, los valiosos alquenos no se deben hidrogenar. La hidrogenación selectiva se efectúa en la fase líquida a una presión de $18 \cdot 10^5$ Pa a $22 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 40°C a 80°C . Como catalizador se emplea catalizador de lecho fijo, que presenta 0,1 a 2 % en masa de paladio y un material soporte (carbón activo u óxido de aluminio). La hidrogenación selectiva se efectúa en presencia de 0,05 a 10 ppm en masa de monóxido de carbono, referido a la masa de la mezcla de deshidrogenación. El monóxido de carbono sirve como moderador y puede proceder de la propia deshidrogenación. De este modo se conservan los alcanos en la hidrogenación selectiva.

Al contrario que la deshidrogenación, la hidrogenación selectiva se efectúa en la fase líquida. Por lo tanto, la mezcla de deshidrogenación se debe licuar antes de la hidrogenación selectiva. La licuefacción se efectúa mediante compresión y refrigeración. El calor obtenido en la refrigeración se puede emplear para el calentamiento de la fracción secundaria antes de la deshidrogenación. Esto ahorra energía. Desde el punto de vista termodinámico es ventajoso realizar la refrigeración como una refrigeración intermedia dispuesta entre las etapas de compresión.

Alternativamente a los sistemas de Pt/Sn, para la deshidrogenación también se puede emplear un producto sólido que contiene óxido de aluminio y óxido de cromo. Los llamados catalizadores de cromia/alúmina se dan a conocer en los documentos US3665049, o bien US3778388. La deshidrogenación se efectúa entonces en la fase gaseosa, a una presión de $0.8 \cdot 10^5$ Pa a $1.2 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 600°C a 700°C . Las explicaciones respecto al sistema de Pt/Sn son válidas para catalizadores de cromia/alúmina.

Otro sistema catalizador apropiado para la deshidrogenación contiene óxido de aluminio y cromita de magnesio. Se puede extraer un ejemplo de Finocchio et al. *Catalysis Today* 28 (1996) 381-389. Con este catalizador, la deshidrogenación se efectúa en la fase gaseosa, a una presión de $0.8 \cdot 10^5$ Pa a $1.2 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 600°C a 700°C .

Además de los citados sistemas heterogéneos, la deshidrogenación también se puede catalizar por vía homogénea. Esto tiene la ventaja de que la deshidrogenación se puede efectuar en la fase líquida, lo que aumenta la intensidad del proceso, y la licuefacción antes de la hidrogenación selectiva no es necesaria. En el caso del segundo sistema catalizador se trata entonces de un compuesto organometálico disuelto en la mezcla de reacción de deshidrogenación.

El compuesto organometálico puede comprender iridio como átomo central, en el que está complejado al menos un ligando tipo pinza. La deshidrogenación se efectuaría entonces a una temperatura de 100°C a 250°C y a una presión de $800 \cdot 10^5$ Pa a $1200 \cdot 10^5$ Pa. Tal procedimiento se describe en el documento WO2014192020A2.

5 Alternativamente, en el caso del compuesto organometálico se puede tratar de $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]_2$. Éste es un fotocatalizador que posibilita la deshidrogenación bajo acción de radiación UV. Esto es especialmente sostenible, ya que se puede utilizar luz solar como fuente de energía:

Chowdhury, A. D., Weding, N., Julis, J., Franke, R., Jackstell, R. and Beller, M. (2014), Towards a Practical Development of Light-Driven Acceptorless Alkane Dehydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53: 6477-6481. doi:10.1002/anie.201402287

10 Según la invención, la deshidrogenación se efectúa en principio sin adición de un agente oxidante, como oxígeno. Por consiguiente, no se trata de una deshidrogenación oxidativa (ODH).

No obstante, puede ser ventajoso añadir una cantidad reducida de oxígeno en la deshidrogenación, ya que de este modo se pueden eliminar depósitos de coque del catalizador en el funcionamiento continuo. El calor producido en este caso favorece la deshidrogenación endotérmica.

15 En este contexto, una "cantidad reducida de oxígeno" significa una cantidad de oxígeno de 1,4 % en peso a 14 % en peso, referido a la masa de n-butano contenida en la fracción secundaria. Esta adición de oxígeno es claramente menor que en el caso de una ODH convencional.

20 En una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de hidrogenación sin purificación se mezcla como reciclado con la mezcla de sustancias de empleo. Esto ahorra costes de inversión, pero supone que la hidrogenación selectiva neutraliza todos los productos secundarios de deshidrogenación que interfieren en la hidroformilación.

De manera ideal, la mezcla de hidroformilación se separa exclusivamente en la fracción de productos primarios y la fracción secundaria. Esto es posible si en la deshidrogenación, además de n-buteno, no se producen componentes con un punto de ebullición más bajo que n-buteno.

25 No obstante, en la práctica, la deshidrogenación formará hidrocarburos C_1 a C_3 , por ejemplo metano, eteno y propeno. Este hecho requiere una separación de la mezcla de hidroformilación en una fracción de bajo punto de ebullición, la fracción secundaria y la fracción de productos primarios. En la fracción de productos de bajo punto de ebullición se encuentran entonces los hidrocarburos C_1 a C_3 .

30 En tal constelación se ofrece separar la mezcla de hidroformilación en la fracción de bajo punto de ebullición, la fracción secundaria, la fracción de productos primarios, y en una fracción de productos secundarios, presentando la fracción de productos secundarios la siguiente composición que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|------------------------------|
| • propanal: | 50 % en peso a 70 % en peso; |
| • n-butanal: | 30 % en peso a 50 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 10 % en peso. |

35 El eteno y el propeno formado en la deshidrogenación se transforman concretamente en los correspondientes aldehídos C_3 , o bien C_4 , en la hidroformilación. Además de n-pentanal, estos aldehídos representan otros productos de valor que se obtienen como fracción de productos secundarios. Los productos secundarios de deshidrogenación no deseados en sí (eteno, propeno) se pueden utilizar de manera rentable de este modo. El documento WO2015/132068A1 muestra que la hidroformilación conjunta de varios sustratos funciona.

40 Un efecto adicional de la formación de aldehídos C_3 , o bien C_4 , consiste en que éstos enlazan en un azeótropo el agua de reacción producida eventualmente, y de este modo la eliminan del proceso. De este modo no es necesaria una separación de agua separada.

45 Ya que la deshidrogenación en el proceso según la invención está dispuesta con la corriente tras la hidroformilación (es decir en el sentido de la cadena de producción), ésta requiere una capacidad de producción claramente menor que una deshidrogenación ofrecida comercialmente. Para la disposición tras una instalación oxo a escala habitual en la industria actualmente es suficiente que la deshidrogenación esté diseñada técnicamente para la elaboración continua de una corriente másica de fracción secundaria menor que 4 kg/s. Este dimensionado corresponde a una capacidad de instalación de 120 kt/a en el funcionamiento continuo (8000 h al año), aproximadamente una quinta

parte del tamaño habitual actualmente. Por lo tanto, no se puede emplear una instalación de deshidrogenación disponible comercialmente, ya que estaría sobredimensionada y sería poco rentable.

5 Si el buteno no transformado en la hidroformilación coquizara el segundo sistema catalizador empleado en la deshidrogenación en medida demasiado elevada, es apropiado hidrogenar la mezcla de butano/buteno antes de la deshidrogenación. En este caso, la fracción secundaria se obtendría mediante destilación con subsiguiente hidrogenación.

10 Una ventaja especial del procedimiento aquí descrito es que no se debe construir de nuevo en "terreno en campo abierto", sino que también es posible completar una instalación oxo existente para hidroformilación C₄ en una deshidratación correspondientemente reducida, con lo cual se puede aumentar la eficacia de la instalación con poca inversión de capital.

15 Por lo tanto, también es objeto de la invención el empleo de una instalación para la deshidratación de alcanos, que presenta al menos un reactor calentado, que está cargado con un segundo sistema catalizador, para el reequipamiento de una instalación existente para la producción de n-pentanal a partir de mezclas de sustancias de empleo, que contienen n-buteno y n-butano, por la vía de la hidroformilación, disponiéndose la instalación para la deshidrogenación con la corriente de la instalación para la hidroformilación, alimentándose con una fracción secundaria de hidroformilación, y devolviéndose la descarga de deshidrogenación a la hidroformilación con o sin purificación.

El procedimiento según la invención se explicará ahora por medio de diagramas de flujo de proceso. Éstos muestran de manera simplificada:

20 figura 1: diagrama de procedimiento concepto básico;

figura 2: como la figura 1, adicionalmente con separación de producto secundario;

figura 3: como la figura 1, adicionalmente con hidrogenación antes de deshidrogenación.

25 El concepto básico del procedimiento según la invención se representa en la Figura 1. Se combina una mezcla de sustancias de empleo 1 obtenida fuera del proceso, que contiene predominantemente n-butano, así como una cantidad residual de n-buteno, con un reciclado 2 para dar una alimentación 3. El reciclado procede del propio proceso, detalles a este respecto más adelante.

30 La alimentación 3 se conduce a una hidroformilación 4 y se hace reaccionar en ésta junto con gas de síntesis 5 (éste es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) de modo habitual. De la hidroformilación 4 se extrae una mezcla de hidroformilación 6, que contiene el n-pentanal deseado (producido a partir de la reacción de n-buteno con gas de síntesis), otros productos secundarios, n-buteno no transformado, y sobre todo n-butano no transformado. En este caso no se representa la separación necesaria del primer sistema catalizador homogéneo empleado en la hidroformilación 4.

35 En una secuencia de separación que comprende tres columnas de destilación 7, 8, 9 se separa la mezcla de hidroformilación mediante destilación. A tal efecto, la mezcla de hidroformilación 6 se conduce a la primera columna 7 y se separa en producto de cabeza 10 y producto de cola 11. Con el producto de cola 11 de la primera columna 7 se alimenta la segunda columna 8. En la cola de la segunda columna se obtiene una fracción de productos primarios 12, que contiene el n-pentanal purificado.

40 El producto de cabeza 13 de la segunda columna 8 se mezcla con el producto de cabeza 10 de la primera columna 7 y se conduce a la tercera columna 9. En su cabeza se extrae una fracción de productos de bajo punto de ebullición 14, en la cola una fracción secundaria 15.

La fracción secundaria contiene esencialmente el n-butano no hidroformilable, así como una proporción considerable de n-buteno, que no se transformó en la hidroformilación 4.

45 Para aprovechar los átomos de C contenidos en la fracción secundaria 15 para el procedimiento, en primer lugar la fracción secundaria 15 se calienta previamente en un primer cambiador de calor 16, y acto seguido se deshidrogena por vía catalítica en una deshidrogenación 17. La deshidrogenación 17 se efectúa en la fase gaseosa en presencia de un segundo sistema catalizador heterogéneo, opcionalmente bajo adición de cantidades reducidas de oxígeno 18. La deshidrogenación requiere energía térmica, que se genera eléctricamente de modo preferente. Obviamente, también es posible un calentamiento tradicional con gas de combustión.

50 En el curso de la deshidrogenación, el n-butano contenido en la fracción secundaria 15 se transforma en n-buteno. Se producen otras sustancias, como por ejemplo 1,3-butadieno, metano, eteno, propeno. La mezcla de

5 deshidrogenación 19 que contiene estas sustancias se extrae en forma gaseosa a partir de la deshidrogenación, y acto seguido se comprime en una primera etapa de compresión 20. El calor de compresión que se produce en este caso se descarga por un segundo cambiador de calor 21, y de este modo se somete a refrigeración intermedia la mezcla de deshidrogenación 19. El calor producido en la refrigeración intermedia se utiliza para el calentamiento previo de la fracción secundaria 15 antes de la entrada en la deshidrogenación 17. Con este fin, el primer cambiador de calor 16 y el segundo cambiador de calor 21 están conectados entre sí a través de un circuito 22, que conduce un medio portador de calor. La licuefacción definitiva de la mezcla de deshidrogenación 19 se efectúa en una segunda etapa de compresión 23.

10 La mezcla de deshidrogenación, en lo sucesivo líquida, se somete ahora a una hidrogenación selectiva 24, en presencia de un tercer sistema catalizador heterogéneo, bajo adición de hidrógeno 25 y monóxido de carbono 26 como moderador. Mediante la hidrogenación selectiva 24 se hidrogenan, y de este modo se neutralizan compuestos poliinsaturados no deseados, como 1,3-butadieno. Por el contrario, los alquenos se mantienen.

La mezcla de hidrogenación 27 extraída de la hidrogenación selectiva 24 se mezcla como reciclado 2 con la mezcla de sustancias de empleo 1, y de este modo se pone nuevamente a disposición del proceso en último lugar.

15 Opcionalmente, la mezcla de hidrogenación 27 se puede purificar aún y mezclar después como reciclado 2 con la mezcla de sustancias de empleo 1. No obstante, esto no es preferente, y por lo tanto no se representa.

20 La deshidrogenación y recirculación de reciclado 2 según la invención provoca que los butanos contenidos en la fracción secundaria 15 lleguen de nuevo a la hidroformilación como butenos gracias a la deshidrogenación, y se puedan transformar en ésta en el producto primario n-pentanal. De este modo, la eficiencia material del proceso ha aumentado frente a una hidroformilación sin deshidrogenación.

25 Como ya se ha mencionado, además de n-buteno, la deshidrogenación 17 produce también eteno y propeno, ambos sustratos hidroformilables. En tanto la tasa de formación de eteno y propeno sea suficientemente grande, es apropiado prever una cuarta columna 28 en la secuencia de separación, como se representa en la Figura 2. La cuarta columna 28 se alimenta con el producto de cabeza 13 a la segunda columna 8. De la cola de la cuarta columna 28 se puede extraer entonces una fracción de producto secundario 29, que contiene propanal y n-butanal, ambos formados a partir de eteno y propeno en la hidroformilación 4. El producto de cabeza 30 de la cuarta columna 28 se mezcla con el producto de cabeza 10 de la primera columna 7 y se conduce a la tercera columna 9.

30 La Figura 3 muestra otra forma de realización alternativa. En ésta, la fracción secundaria 15 se obtiene hidrogenándose el producto de cola de la tercera columna 9 en una hidrogenación 31 con hidrógeno 25. Esta medida es necesaria si el contenido en sustancias altamente reactivas en el producto de cola de la tercera columna 9 es demasiado grande para conducir éste directamente a la deshidrogenación 17. No obstante, tal procedimiento no es preferente.

Lista de signos de referencia

- 35 1 Mezcla de sustancias de empleo
- 2 Reciclado
- 3 Alimentación
- 4 Hidroformilación
- 5 Gas de síntesis
- 6 Mezcla de hidroformilación
- 40 7 Primera columna
- 8 Segunda columna
- 9 Tercera columna
- 10 Producto de cabeza de la primera columna
- 11 Producto de cola de la primera columna
- 45 12 Fracción de productos primarios
- 13 Producto de cabeza de la segunda columna
- 14 Fracción de productos de bajo punto de ebullición
- 15 Fracción secundaria
- 16 Primer cambiador de calor
- 50 17 Deshidrogenación
- 18 Oxígeno
- 19 Mezcla de deshidrogenación
- 20 Primera etapa de compresión
- 21 Segundo cambiador de calor
- 55 22 Circulación
- 23 Segunda etapa de compresión
- 24 Hidrogenación selectiva

| | | |
|---|----|---|
| | 25 | Hidrógeno |
| | 26 | Monóxido de carbono |
| | 27 | Mezcla de hidrogenación |
| | 28 | Cuarta columna |
| 5 | 29 | Fracción de productos secundarios |
| | 30 | Producto de cabeza de la cuarta columna |
| | 31 | Hidrogenación |

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de n-pentanal con los siguientes pasos:

- a) puesta a disposición de una mezcla de sustancias de empleo que presenta la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|--------------------------------|
| • n-butano: | 70 % en peso bis 90 % en peso; |
| • n-buteno: | 10 % en peso bis 30 % en peso; |
| • 1-buteno: | 0 % en peso bis 3 % en peso; |
| • isobuteno: | 0 % en peso bis 3 % en peso; |
| • isobutano: | 0 % en peso bis 3 % en peso; |
| • 1.3-butadieno: | 0 % en peso a 1 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 1 % en peso; |

5

- b) mezclado de la mezcla de sustancias de empleo con un reciclado, bajo obtención de una alimentación;
 c) carga de la alimentación con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un primer sistema catalizador con el fin de transformar al menos una parte del n-buteno contenido en la alimentación en aldehídos en la vía de la hidroformilación, mediante lo cual se obtiene una mezcla de hidroformilación;
 d) obtención de una fracción de productos primarios a partir de la mezcla de hidroformilación, presentando la fracción de productos primarios la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

10

| | |
|---------------------|--------------------------------|
| • n-pentanal: | 90 % en peso a 98.5 % en peso; |
| • 2-metilbutanal: | 0 % en peso a 5 % en peso; |
| • 3-metilbutanal: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 2 % en peso; |

- e) obtención de una fracción secundaria de la mezcla de hidroformilación, presentando la fracción secundaria la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|------------------------------|
| • n-butano: | 80 % en peso a 92 % en peso; |
| • n-buteno: | 8 % en peso a 20 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 1 % en peso; |

15

- f) sometimiento de la fracción secundaria a una deshidrogenación en presencia de un segundo sistema catalizador bajo obtención de una mezcla de deshidrogenación que presenta la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|------------------------------|
| • n-buteno: | 50 % en peso a 60 % en peso; |
| • n-butano: | 40 % en peso a 50 % en peso; |
| • metano: | 0 % en peso a 4 % en peso; |
| • eteno: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| • propeno: | 0 % en peso a 2 % en peso; |
| • 1.3-butadieno: | 0 % en peso a 3 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 1 % en peso; |

20

- g) sometimiento de la mezcla de deshidrogenación a una hidrogenación selectiva en presencia de un tercer sistema catalizador bajo obtención de una mezcla de hidrogenación que presenta la siguiente composición, que se adiciona para dar 100 % en peso:

| | |
|---------------------|----------------------------------|
| • n-buteno: | 50 % en peso a 60 % en peso; |
| • n-butano: | 40 % en peso a 50 % en peso; |
| • 1.3-butadieno: | 0 ppm en peso a 500 ppm en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 5 % en peso; |

- h) empleo inmediato de la mezcla de hidrogenación como reciclado o purificación de la mezcla de hidrogenación bajo obtención del reciclado, efectuándose la deshidrogenación sin adición de un agente oxidante, o
 5 efectuándose la deshidrogenación con adición de oxígeno, ascendiendo la cantidad de oxígeno añadida, referida a la masa de n-butano contenido en la fracción secundaria, a 1,4 % en peso hasta 14 % en peso.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso del segundo sistema catalizador, se trata de un producto sólido que contiene platino, estaño y óxido de aluminio, y por que la deshidrogenación se efectúa en la fase gaseosa a una presión de $0.8 \cdot 10^5$ Pa a $1.2 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 450°C a 700°C.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que para la deshidrogenación están previstos al menos dos reactores calentados respectivamente y cargados con el segundo sistema catalizador respectivamente, pudiéndose cargar los reactores opcionalmente por separado o simultáneamente en paralelo y/o en serie con fracción secundaria.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que los reactores son calentados eléctricamente.
- 15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que la mezcla de deshidrogenación se licúa mediante compresión y refrigeración, y la hidrogenación selectiva se efectúa en la fase líquida a una presión de $18 \cdot 10^5$ Pa a $22 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 40°C a 80°C.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el calor obtenido en la refrigeración se emplea para el calentamiento previo de la fracción secundaria.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que la compresión se efectúa en dos etapas de compresión sucesivas, y por que como refrigeración está prevista una refrigeración intermedia entre las etapas de compresión.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado por que, en el caso del segundo sistema catalizador, se trata de un producto sólido que contiene óxido de aluminio y óxido de cromo, y por que la deshidrogenación se efectúa en la fase gaseosa a una presión de $0.8 \cdot 10^5$ Pa a $1.2 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 600°C a 700°C.
- 25 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado por que, en el caso del segundo sistema catalizador, se trata de un producto sólido que contiene óxido de aluminio y cromita de magnesio, y por que la deshidrogenación se efectúa en la fase gaseosa a una presión de $0.8 \cdot 10^5$ Pa a $1.2 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura de 600°C a 700°C.
- 30 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado por que la mezcla de hidrogenación se combina con la mezcla de sustancias de empleo sin purificación como reciclado.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que la mezcla de hidroformilación se separa exclusivamente en la fracción de productos primarios y la fracción secundaria.
- 35 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado por que la mezcla de hidroformilación se separa en una fracción de productos de bajo punto de ebullición, la fracción secundaria y la fracción de productos primarios.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la mezcla de hidroformilación se separa en la fracción de productos de bajo punto de ebullición, la fracción secundaria, la fracción de productos primarios, y en una fracción de productos secundarios, presentando la fracción de productos secundarios la siguiente composición que se adiciona para dar 100 % en peso:
- 40

| | |
|---------------------|------------------------------|
| • propanal: | 50 % en peso a 70 % en peso; |
| • n-butanal: | 30 % en peso a 50 % en peso; |
| • otras sustancias: | 0 % en peso a 10 % en peso. |

- 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizado por que la corriente másica de la fracción secundaria es menor que 4 kg/s y la deshidrogenación está dimensionada para la elaboración continua de esta corriente másica desde el punto de vista mecánico.
- 45

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, o bien una de las reivindicaciones 2 a 14, caracterizado por que la fracción secundaria se obtiene mediante destilación con subsiguiente hidrogenación.

5 16.- Empleo de una instalación para la deshidrogenación de alcanos, que presenta al menos un reactor calentado, que está cargado con un segundo sistema catalizador, para el reequipamiento de una instalación existente para la producción de n-pentanal a partir de mezclas de sustancias de empleo, que contienen n-buteno y n-butano, por la vía de la hidroformilación, disponiéndose la instalación para la deshidrogenación con la corriente de la instalación para la hidroformilación, alimentándose con una fracción secundaria de hidroformilación, y devolviéndose la descarga de deshidrogenación a la hidroformilación con o sin purificación.

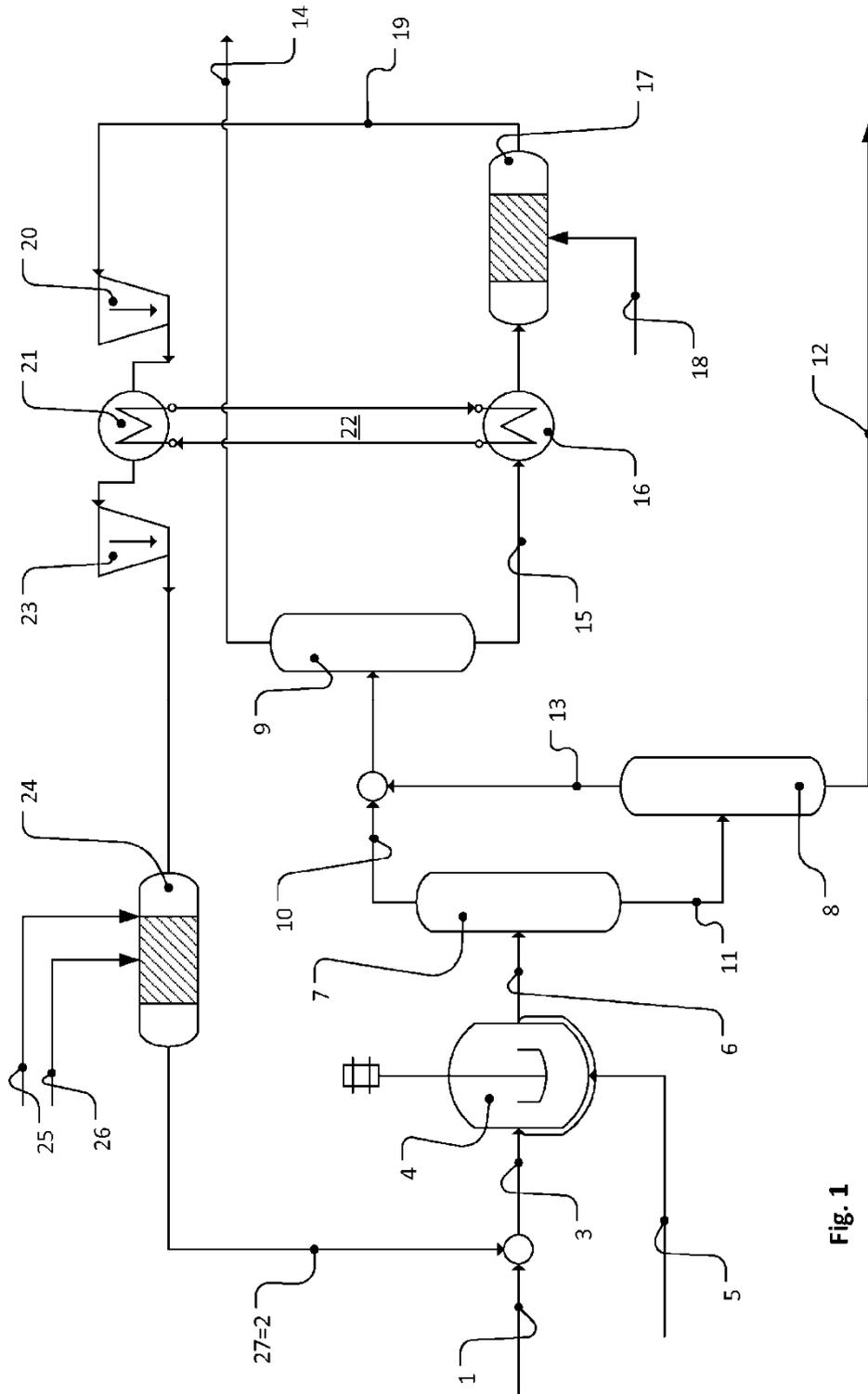


Fig. 1

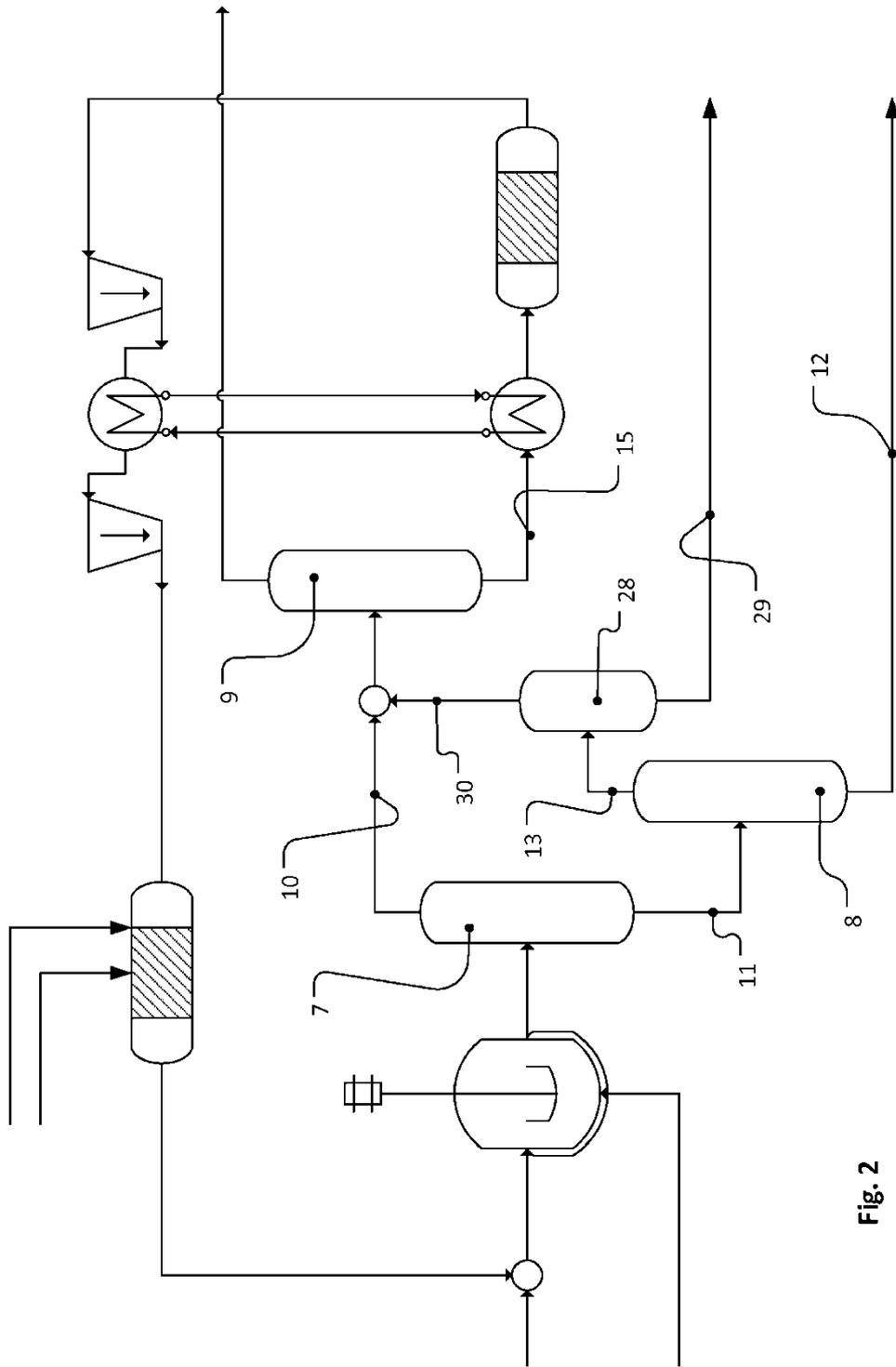


Fig. 2

