

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0606630-5 A2**



* B R P I 0 6 0 6 6 3 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 16/01/2006
(43) Data da Publicação: 19/01/2010
(RPI 2037)

(51) *Int.Cl.*:
C07C 5/333 (2010.01)
C07C 11/167 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR BUTADIENO A PARTIR DE N-BUTANO**

(30) Prioridade Unionista: 17/01/2005 DE 10 2005 002 127.1

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): Catharina Klanner, Falk Simon, Frieder Borgmeier, Götz-Peter Schindler, Mark Duda, Sven Crone

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006050217 de 16/01/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/075025 de 20/07/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR BUTADIENO A PARTIR DE N-BUTANO. A invenção refere-se a um processo para produzir butadieno a partir de n-butano compreendendo as seguintes etapas: A) provisão de uma corrente gasosa de alimentação (a) contendo n-butano; B) introdução da corrente gasosa de alimentação (a) contendo n-butano em pelo menos uma primeira zona de desidrogenação e a desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano para obter uma corrente gasosa de produto (b) contendo n-butano, 1 -buteno, 2-butenos, butadieno, hidrogênio, constituintes menores de ebulição baixa, opcionalmente óxidos de carbono e opcionalmente vapor; C) introdução da corrente gasosa de produto (b) da desidrogenação catalítica não-oxidativa e um gás contendo oxigênio em pelo menos uma segunda zona de desidrogenação e a desidrogenação oxidativa de n-butano, 1 -buteno e 2-butenos para obter uma corrente gasosa de produto (c) contendo n-butano, 2- butano, butadieno, constituintes menores de ebulição baixa, óxidos de carbono e vapor, a citada corrente possuindo um conteúdo de butadieno maior do que o gás produto (b); D) isolamento dos constituintes menores de ebulição baixa e vapor para obter uma corrente gasosa de produto C₄ (d), que essencialmente consiste de n-butano, 2-butenos e butadieno; E) separação da corrente gasosa de produto C₄ (d) em uma corrente (ei), que essencialmente consiste de n-butano e 2-butenos e uma corrente de produto bruto (e2), que essencialmente consiste de butadieno, por destilação extrativa; F) retorno da corrente (ei) para a primeira zona de desidrogenação.

“PROCESSO PARA PREPARAR BUTADIENO A PARTIR DE N-BUTANO”

A invenção refere-se a um processo para preparar butadieno a partir de n-butano.

5 Butadieno é um composto químico básico importante e é usado, por exemplo, para produzir borrachas sintéticas (homopolímeros de butadieno, borracha de estireno-butadieno ou borracha nitrílica) ou para preparar terpolímeros termoplásticos (copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno). Butadieno também é convertido a sulfolano, cloropreno e 1,4-
10 hexametileno-diamina (via 1,4-dicloro-butenos e adipodinitrila). Dimerização de butadieno também permite que vinil-ciclo-hexeno seja obtido, que pode ser desidrogenado a estireno.

Butadieno pode ser preparado por craqueamento térmico (craqueamento a vapor) de hidrocarbonetos saturados, em cujo caso a
15 matéria-prima inicial usada é tipicamente nafta. No craqueamento a vapor de nafta, é obtida uma mistura de hidrocarbonetos de metano, etano, eteno, acetileno, propano, propeno, propino, aleno, butenos, butadieno, butinos, metil-aleno, hidrocarbonetos C₅ e superiores.

Uma desvantagem da obtenção de butadieno no processo de
20 craqueamento é que quantidades relativamente grandes de co-produtos indesejados são inevitavelmente obtidos.

Um objetivo da invenção é proporcionar um processo para preparar butadieno a partir de n-butano, no qual co-produtos são obtidos em uma extensão mínima.

25 O objetivo é alcançado por um processo para preparar butadieno a partir de n-butano, compreendendo as etapas de:

A) proporcionar uma corrente gasosa de alimentação (a) compreendendo n-butano;

B) introduzir a corrente gasosa de alimentação (a)

compreendendo n-butano em pelo menos uma primeira zona de desidrogenação e não-oxidativamente cataliticamente desidrogenar n-butano para obter uma corrente gasosa de produto (b) compreendendo n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrogênio, constituintes menores de ebulição baixa, com ou sem óxidos de carbono e com ou sem vapor;

5 C) introduzir a corrente gasosa de produto (b) da desidrogenação catalítica não-oxidativa e um gás oxigenado em pelo menos uma segunda zona de desidrogenação e oxidativamente desidrogenar de n-butano, 1-buteno e 2-buteno para obter uma corrente gasosa de produto (c) 10 compreendendo n-butano, 2-butano, butadieno, constituintes menores de ebulição baixa, óxidos de carbono e vapor, a citada corrente produto (c) possuindo um conteúdo de butadieno maior do que a corrente gasosa de produto (b);

D) separar os constituintes menores de ebulição baixa e vapor 15 para obter uma corrente gasosa de produto C₄ (d) substancialmente consistindo de n-butano, 2-buteno e butadieno;

E) separar a corrente gasosa de produto C₄ (d) em uma corrente (e1) consistindo substancialmente de n-butano e 2-buteno e uma corrente valiosa de produto (e2) consistindo essencialmente de butadieno por 20 destilação extrativa;

F) retornar a corrente (e1) para a primeira zona de desidrogenação.

O processo de acordo com a invenção caracteriza-se particularmente pela utilização efetiva de matérias-primas. Assim, perdas da 25 matéria-prima n-butano são minimizadas por reciclagem de n-butano não convertido na desidrogenação. Como um resultado da copulação de desidrogenação catalítica não-oxidativa e desidrogenação oxidativa, é alcançado um rendimento alto de butadieno.

Em uma primeira parte de processo, A, uma corrente gasosa de

alimentação (a) compreendendo n-butano é proporcionada. Tipicamente, as matérias-primas iniciais são misturas gasosas ricas em n-butano tal como gás liquefeito de petróleo (GLP), GLP compreende substancialmente hidrocarbonetos C₂-C₅ saturados. Em adição, também compreende metano e traços de hidrocarbonetos C₆+. A composição de GLP pode variar enormemente. Vantajosamente, o GLP usado compreende pelo menos 10% em peso de butanos.

Alternativamente, uma corrente C₄ refinada dos craqueadores ou refinadores pode ser usada.

10 A corrente gasosa de alimentação de desidrogenação contendo n-butano é geralmente butano bruto. Será preferivelmente o butano bruto que atende às especificações listadas abaixo (analogamente a DE 102.45.585, dados em partes em volume):

conteúdo de n-butano $\geq 90\%$ em volume, normalmente $\geq 93\%$ em volume, geralmente $\geq 95\%$ em volume;

conteúdo de isobutano $\leq 1\%$ em volume, normalmente $\leq 0,5\%$ em volume, geralmente $\leq 0,3\%$ em volume;

conteúdo de 1-buteno $\leq 1\%$ em volume, normalmente $\leq 0,5\%$ em volume, geralmente $\leq 0,3\%$ em volume;

20 conteúdo de cis-buteno $\leq 1\%$ em volume, normalmente $\leq 0,5\%$ em volume, geralmente $\leq 0,3\%$ em volume;

conteúdo de trans-buteno $\leq 1\%$ em volume, normalmente $\leq 0,5\%$ em volume, geralmente $\leq 0,3\%$ em volume;

25 conteúdo de isobuteno $\leq 1\%$ em volume, normalmente $\leq 0,5\%$ em volume, geralmente $\leq 0,3\%$ em volume;

Conteúdo total de hidrocarbonetos C₄ diferentes de butanos e butenos $\leq 1\%$ em volume, normalmente $\leq 0,5\%$ em volume, geralmente $\leq 0,3\%$ em volume;

conteúdo de metano ≤ 10 ppm, normalmente ≤ 5 ppm,

geralmente de 0 a 1 ppm;

conteúdo de propano ≤ 100 ppm, normalmente ≤ 90 ppm,

geralmente de 50 a 80 ppm;

conteúdo total de hidrocarbonetos $C_5 \leq 5\%$ em volume;

5 conteúdo total de hidrocarbonetos $C_6 \leq 5\%$ em volume;

conteúdo total de hidrocarbonetos $C_7-C_8 \leq 20$ ppm;

conteúdo total de compostos orgânicos contendo oxigênio ≤ 30

ppm;

conteúdo de Cl ionogênico $\leq 0,1$ mg/kg;

10 conteúdo total de compostos contendo Cl e expressado como

Cl $\leq 0,1$ mg/kg;

conteúdo total de compostos contendo F e expressado como F

$\leq 0,1$ mg/kg;

conteúdo total de compostos contendo S e expressado como S

15 $\leq 0,1$ mg/kg;

Ag ≤ 1 μ g/kg, Al ≤ 4 μ g/kg, As ≤ 1 μ g/kg, Au ≤ 1 μ g/kg, Ba $\leq$

10 μ g/kg, Be ≤ 1 μ g/kg, Bi ≤ 1 μ g/kg, Ca ≤ 4 μ g/kg, Cd ≤ 1 μ g/kg, Co ≤ 1

μ g/kg, Cr ≤ 1 μ g/kg, Cu $\leq 0,2$ mg/kg, Fe ≤ 30 μ g/kg, Ga ≤ 1 μ g/kg, Ge ≤ 2

μ g/kg, Hg ≤ 1 μ g/kg, In ≤ 1 μ g/kg, Ir ≤ 1 μ g/kg, K ≤ 3 μ g/kg, Li ≤ 1 μ g/kg,

20 Mg ≤ 1 μ g/kg, Mn ≤ 2 μ g/kg, Mo ≤ 1 μ g/kg, Na ≤ 4 μ g/kg, Nb ≤ 1 μ g/kg, Ni

≤ 3 μ g/kg, Pb ≤ 10 μ g/kg, Pd ≤ 1 μ g/kg, Pt ≤ 1 μ g/kg, Rh ≤ 1 μ g/kg, Sb ≤ 1

μ g/kg, Sn ≤ 1 μ g/kg, Sr ≤ 1 μ g/kg, Ta ≤ 1 μ g/kg, Ti ≤ 1 μ g/kg, Tl ≤ 1 μ g/kg, V

≤ 1 μ g/kg, Zn $\leq 0,1$ mg/kg, Zr ≤ 1 μ g/kg.

Em uma variante do processo de acordo com a invenção, a

25 provisão da corrente gasosa de alimentação de desidrogenação

compreendendo n-butano compreende as etapas de:

(A1) proporcionar uma corrente de gás liquefeito de petróleo

(GLP),

(A2) remover propano e qualquer metano, etano e

hidrocarbonetos C_5+ (principalmente pentanos, adicionalmente hexanos, heptanos, benzeno, tolueno) da corrente de GLP para obter uma corrente compreendendo butanos (n-butano e isobutano).

5 (A3) remover isobutano da corrente compreendendo butanos para obter a corrente gasosa de alimentação compreendendo n-butano, e, se apropriado, isomerizar o isobutano removido para dar uma mistura de n-butano / isobutano e reciclar a mistura de n-butano / isobutano para a remoção de isobutano.

10 Propano e qualquer metano, etano e hidrocarbonetos C_5+ são removidos, por exemplo, em uma ou mais colunas de retificação costumeiras. Por exemplo, em uma primeira coluna, compostos de ebulição baixa (metano, etano, propano) podem ser removidos no topo e, em uma segunda coluna, compostos de ebulição alta (hidrocarbonetos C_5+) podem ser removidos no fundo da coluna. Uma corrente compreendendo butanos (n-butano e
15 isobutano) é obtida, da qual isobutano é removido, por exemplo, em uma coluna de retificação secundária. A corrente restante compreendendo n-butano é usada como a corrente gasosa de alimentação para a desidrogenação de butano a jusante.

20 A corrente de isobutano removida é preferivelmente submetida à isomerização. Para este fim, a corrente compreendendo isobutano é alimentada em um reator de isomerização. A isomerização de isobutano a n-butano pode ser realizada como descrito em GB-A-2.018.815. Uma mistura de n-butano / isobutano é obtida e é alimentada à colina de separação de n-butano / isobutano.

25 A corrente de isobutano removida também pode ser enviada para um uso posterior, por exemplo para preparar ácido metacrílico, poliisobuteno ou metil-terc-butil-éter.

Em uma parte de processo, B, a corrente gasosa de alimentação compreendendo n-butano é alimentada em uma zona de

desidrogenação e submetida a uma desidrogenação catalítica não-oxidativa. Nesta desidrogenação, n-butano é parcialmente desidrogenado em um reator de desidrogenação sobre um catalisador de desidrogenação para dar 1-butenos e 2-butenos, e butadieno também é formado. Em adição, hidrogênio e quantidades pequenas de metano, etano, eteno, propano e propeno são obtidos. Dependendo do método de desidrogenação, óxidos de carbono (CO, CO₂), água e nitrogênio também podem estar presentes na mistura gasosa de produto da desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano.

A desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano pode ser realizada com ou sem gás oxigenado como uma co-alimentação.

Uma característica do método não-oxidativo comparado com um método oxidativo é a presença de hidrogênio no gás efluente. Na desidrogenação oxidativa, hidrogênio livre não é formado em quantidades substanciais.

A desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano pode em princípio ser realizada em quaisquer tipos de reator e métodos descritos pela arte anterior. Uma descrição comparativamente abrangente de processos de desidrogenação adequados de acordo com a invenção também está contida em "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes" (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, USA).

Uma forma de reator adequada é um reator de feixe de tubos ou tubular de leito fixo. Nestes reatores, o catalisador (catalisador de desidrogenação e, quando funcionando com oxigênio como a co-alimentação, um catalisador de oxidação especializado se apropriado) é disposto como um leito fixo em um tubo de reação ou em um feixe de tubos de reação. Os tubos de reação são costumeiramente aquecidos indiretamente pela combustão de um gás, por exemplo, um hidrocarboneto tal como metano, no espaço circundante dos tubos de reação. É favorável aplicar esta forma indireta de

aquecimento apenas a cerca dos primeiros 20 a 30% do comprimento do leito fixo e aquecer o comprimento restante do leito para a temperatura de reação requerida por calor radiante liberado no curso do aquecimento indireto. Diâmetros internos de tubo de reação costumeiros são de cerca de 10 cm a 15 cm. Um reator de feixe de tubos de desidrogenação típico compreende de cerca de 300 a 1.000 tubos de reação. A temperatura interna nos tubos de reação tipicamente varia dentro da faixa de 300°C a 700°C, preferivelmente dentro da faixa de 400°C a 700°C. A pressão de trabalho é costumeiramente de 50 kPa a 800 kPa, freqüentemente de 100 kPa a 200 kPa, quando uma pequena diluição de vapor é usada (similar ao processo Linde para desidrogenação de propano), se não de 300 kPa a 800 kPa quando se usa uma diluição de vapor alta (similar ao processo de reforma ativa a vapor (processo STAR) para desidrogenação de propano ou butano da Phillips Petroleum Co., (veja US 4.902.849, US 4.996.387 e US 5.389.342). Velocidades espaciais horárias de catalisador típicas (GHSV) são de 500 a 2.000 h⁻¹, baseado no hidrocarboneto usado. A geometria do catalisador pode, por exemplo, ser esférica ou cilíndrica (oca ou sólida).

Em escala industrial, uma pluralidade de (por exemplo três) de tais reatores de feixe de tubos pode ser operada em paralelo na 1ª zona de desidrogenação. É possível de acordo com a invenção, se apropriado, que um (ou dois) destes reatores esteja em operação de desidrogenação, enquanto que a carga de catalisador estiver sendo regenerada em um segundo (terceiro) reator, sem a operação na 2ª zona de desidrogenação ter que ser parada. Um tal procedimento é apropriado, por exemplo, no processo de desidrogenação de propano BASF-Linde descrito na literatura.

Um tal procedimento também pode ser empregado no que é conhecido como o “processo de reforma ativa a vapor (STAR)” que tem sido desenvolvido pela Phillips Petroleum Co., (cf., por exemplo veja US 4.902.849, US 4.996.387 e US 5.389.342). O catalisador de desidrogenação

usado no processo STAR é preferivelmente platina, compreendendo promotores, sobre espinélio de zinco (-magnésio) como um suporte (cf., por exemplo, US-A-5.073.662). Em contraste ao processo de desidrogenação de propano BASF-Linde, o propano a ser desidrogenado é diluído com vapor no processo STAR. Uma razão molar típica de vapor para propano está dentro da faixa de 4 a 6. A pressão inicial do reator é freqüentemente de 300 kPa a 800 kPa e a temperatura de reação é apropriadamente de 480°C a 620°C. Velocidades espaciais horárias de catalisador típicas de propano são de 200 a 4.000 h⁻¹ (GHSV).

A desidrogenação não-oxidativa, heterogeneamente catalisada de n-butano no processo de acordo com a invenção também pode ser realizada em um leito móvel. Por exemplo, o leito móvel de catalisador pode ser acomodado em um reator de fluxo radial. Neste reator o catalisador move-se lentamente do topo para o fundo, enquanto que a mistura gasosa de reação flui radialmente. Este procedimento é empregado, por exemplo, no que é conhecido como o processo de desidrogenação UOP-Oleflex. Visto que os reatores neste processo são operados quase-adiabaticamente, é apropriado operar uma pluralidade de reatores conectados em série como uma bateria (tipicamente até quatro). Dentro da bateria, uma corrente de reciclo compreendendo n-butano da 2ª zona de desidrogenação pode ser alimentada. Isto permite que sejam evitadas diferenças excessivamente grandes de temperatura da mistura gasosa de reação na entrada do reator e na saída do reator e contudo que sejam alcançados rendimentos totais grandes.

Quando o leito de catalisador tem deixado o reator de leito móvel, ele é enviado à regeneração e é subsequenteiramente reusado. O catalisador de desidrogenação usado para este processo pode, por exemplo, ser um catalisador de desidrogenação esférico que consiste substancialmente de platina sobre suporte de alumina esférico. Na variante UOP, hidrogênio é adicionado no propano a ser desidrogenado com o objetivo de prevenir o

envelhecimento prematuro do catalisador. A pressão de trabalho é tipicamente de 200 kPa a 500 kPa. A razão molar de hidrogênio para propano é tipicamente de 0,1 a 1. As temperaturas de reação são preferivelmente de 550°C a 650°C e o tempo de residência do catalisador em um reator é de cerca de 2 h a 10 h.

No processo em leito fixo descrito, a geometria do catalisador pode ser outrossim esférica, mas também cilíndrica (oca ou sólida) ou ser geometricamente configurada em um modo diferente.

A desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano também pode ser realizada sob catálise heterogênea em um leito fluidizado, como descrito em Chem. Eng. Sci. 1992 b, 47 (9-11) 2313. Apropriadamente, dois leitos fluidizados são operados em paralelo, dos quais um geralmente está no estado de regeneração. A pressão de trabalho é tipicamente de 100 kPa a 200 kPa, a temperatura de desidrogenação geralmente é de 550°C a 600°C. O calor requerido para a desidrogenação é introduzido no sistema de reação por preaquecimento do catalisador de desidrogenação para a temperatura de reação. A misturação de uma co-alimentação compreendendo oxigênio permite que o pré-aquecedor seja dispensado, e o calor requerido seja gerado diretamente no sistema reator por combustão de hidrogênio e/ou de hidrocarbonetos na presença de oxigênio. Se apropriada, co-alimentação compreendendo hidrogênio pode ser adicionalmente misturada.

A desidrogenação heterogeneamente catalisada de n-butano em um leito fluidizado também pode ser realizada como descrito para propano em Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1. Alternativamente aos procedimentos descritos acima, a desidrogenação heterogeneamente catalisada de n-butano também pode ser realizada analogamente ao processo desenvolvido por ABB Lummus Crest (cf. Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).

A desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano pode

ser realizada em um reator de bandejas com ou sem gás oxigenado como uma co-alimentação. Este reator compreende um ou mais leitos catalíticos sucessivos. O número de leitos catalíticos pode ser de 1 a 20, vantajosamente de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4 e em particular de 1 a 3. Os leitos catalíticos são preferivelmente atravessados pelo fluxo radial ou axial de gás de reação. Em geral, um tal reator de bandejas é operado com um leito catalítico fixo. No caso mais simples, os leitos catalíticos fixos em um reator de forno de chaminé estão arranjos axialmente ou nos vãos anulares das grades cilíndricas concêntricas. Um reator de forno de chaminé corresponde a uma bandeja. O desempenho da desidrogenação em um único reator de forno de chaminé corresponde a uma modalidade preferida, na qual é possível trabalhar com co-alimentação oxigenada. Em uma outra modalidade preferida, a desidrogenação é realizada em um reator de bandejas possuindo 3 leitos catalíticos. Em um método sem gás oxigenado como co-alimentação, a mistura gasosa de reação é submetida ao aquecimento intermediário no reator de bandejas em seu percurso de um leito catalítico para o seguinte leito catalítico, por exemplo pela passagem dela sobre placas trocadoras de calor aquecidas por gases quentes ou pela passagem dela através de tubos aquecidos por gases de combustão quentes.

Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, a desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano é realizada autotermicamente. Para este fim, a mistura gasosa de reação da desidrogenação de n-butano é adicionalmente misturada com oxigênio em pelo menos uma zona de reação e o hidrogênio e/ou hidrocarboneto presentes na mistura gasosa de reação é pelo menos parcialmente comburido, o que gera diretamente na mistura gasosa de reação pelo menos uma porção do calor requerido para desidrogenação na pelo menos uma zona de reação.

Em geral, a quantidade de gás oxigenado adicionada na mistura gasosa de reação é selecionada em uma tal maneira que a quantidade

de calor requerida para a desidrogenação de n-butano é gerada pela combustão de hidrogênio presente na mistura gasosa de reação e de quaisquer hidrocarbonetos presentes na mistura gasosa de reação e/ou de carbono presente na forma de coque. Em geral, a quantidade total de oxigênio fornecida, baseada na quantidade total de butano, é de 0,001 a 0,5 mol/mol, preferivelmente de 0,005 a 0,2 mol/mol, com maior preferência de 0,05 a 0,2 mol/mol. Oxigênio pode ser usado quer na forma de oxigênio puro quer na forma de um gás oxigenado em uma mistura com gases inertes, por exemplo na forma de ar. O gás oxigenado preferido é ar ou ar enriquecido com oxigênio possuindo um conteúdo de oxigênio de até 50% em volume. Os gases inertes e os gases de combustão resultantes geralmente possuem uma ação diluente adicional e assim promovem a desidrogenação heterogeneamente catalisada.

O hidrogênio comburido para gerar calor é o hidrogênio formado na desidrogenação catalítica de n-butano e também qualquer hidrogênio adicionalmente adicionado na mistura gasosa de reação como gás hydrogenado. A quantidade de hidrogênio presente deve preferivelmente ser tal que a razão molar de H_2/O_2 na mistura gasosa de reação imediatamente após o oxigênio ter sido alimentado seja de 1 a 10 mol/mol, preferivelmente de 2 a 5 mol/mol. Em reatores de multiestágios, isto aplica-se a cada alimentação intermediária de gás oxigenado e hydrogenado.

O hidrogênio é comburido cataliticamente. O catalisador de desidrogenação usado geralmente também catalisa a combustão dos hidrocarbonetos e de hidrogênio com oxigênio, de modo que em princípio nenhum catalisador especializado é requerido além do catalisador de hidrogenação. Uma modalidade trabalha na presença de um ou mais catalisadores de oxidação que seletivamente catalisa a combustão de hidrogênio a oxigênio na presença de hidrocarbonetos. A combustão destes hidrocarbonetos com oxigênio para dar CO , CO_2 e água portanto processa-se

apenas em uma extensão menor. O catalisador de desidrogenação e o catalisador de oxidação estão preferivelmente presentes em zonas de reação diferentes.

Quando a reação é realizada em mais do que um estágio, o catalisador de oxidação pode estar presente apenas em uma ou em mais do que uma zona de reação, ou em todas as zonas de reação.

Preferência é dada à disposição do catalisador que seletivamente catalisa a oxidação de hidrogênio nos pontos onde há pressões parciais de oxigênio maiores do que em outros pontos no reator, em particular próximo do ponto de alimentação para o gás oxigenado. O gás oxigenado e/ou o gás hidrogenado pode ser alimentado em um ou mais pontos no reator.

Em uma modalidade do processo de acordo com a invenção, há alimentação intermediária de gás oxigenado e de gás hidrogenado a montante de cada bandeja de um reator de bandejas. Em uma outra modalidade do processo de acordo com a invenção, gás oxigenado e, se apropriado, gás hidrogenado são alimentados a montante de cada bandeja exceto na primeira bandeja. Em uma modalidade, uma camada de um catalisador de oxidação especializada está presente a jusante de cada ponto de alimentação, seguido por uma camada do catalisador de desidrogenação. Em uma outra modalidade, nenhum catalisador de oxidação especializado está presente. A temperatura de desidrogenação é geralmente de 400°C a 1.100°C; a pressão no último leito catalítico do reator de bandejas é geralmente de 20 kPa a 500 kPa, preferivelmente de 100 kPa a 300 kPa. A GHSV é geralmente de 500 h⁻¹ a 2.000 h⁻¹, e em operação de carga alta, até mesmo de 100.000 h⁻¹, preferivelmente de 4.000 h⁻¹ a 16.000 h⁻¹.

Um catalisador preferido que seletivamente catalisa a combustão de hidrogênio compreende óxidos e/ou fosfatos selecionados do grupo consistindo de óxidos e/ou fosfatos de germânio, estanho, chumbo, arsênio, antimônio e bismuto. Um outro catalisador preferido que catalisa a

combustão de hidrogênio compreende um metal nobre do grupo de transição VIII e/ou I da tabela periódica.

Tipicamente, a desidrogenação parcial heterogeneamente catalisada de n-butano requer temperaturas de reação comparativamente altas.

- 5 A conversão alcançável é limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Temperaturas de reação típicas são de 300°C a 800°C ou de 400°C a 700°C. Temperaturas altas e remoção de produto de reação H_2 desloca a posição de equilíbrio na direção do produto alvo.

- 10 Visto que a reação de desidrogenação heterogeneamente catalisada processa-se com volume crescente, a conversão pode ser aumentada pelo abaixamento da pressão parcial dos produtos. Isto pode ser alcançado em uma maneira simples, por exemplo por desidrogenação sob pressão reduzida e/ou por misturação de gases diluentes substancialmente inertes, por exemplo vapor que normalmente constitui um gás inerte para a
- 15 reação de desidrogenação. Como uma outra vantagem, diluição com vapor geralmente causa carbonização reduzida do catalisador usado, porque o vapor reage com carbono formado pelo princípio de gaseificação de carbono. Outros diluentes adequados para a desidrogenação heterogeneamente catalisada de butano são, por exemplo, CO, metano, etano, CO_2 , nitrogênio e gases nobres
- 20 tais como He, Ne e Ar. Os diluentes mencionados geralmente também são adequados como diluentes na 2ª zona de desidrogenação.

- É favorável realizar a desidrogenação não-oxidativa de n-butano em uma pressão de trabalho de 10 kPa a 300 kPa e diluir com vapor a mistura gasosa contendo n-butano a ser desidrogenada. Assim, o vapor
- 25 primeiro atua como um agente de transporte de calor e em segundo lugar reduz a pressão parcial de produto, que possui o efeito favorável sobre a posição de equilíbrio da desidrogenação de n-butano. Em adição, o uso de vapor tem um efeito vantajoso sobre o tempo de vida dos catalisadores de desidrogenação contendo metal nobre. Também é possível adicionar

hidrogênio. A razão molar de hidrogênio molecular para n-butano é geralmente ≤ 5 . A razão molar de vapor para n-butano pode ser de até 30, apropriadamente de 0,1 a 2 e favoravelmente de 0,5 a 1. Uma vantagem de um procedimento com baixa conversão de n-butano é que, em passagem única da mistura gasosa de reação através da 1ª zona de desidrogenação, apenas uma quantidade comparativamente pequena de calor é consumida e temperaturas de reação comparativamente baixas são suficientes para alcançar a conversão.

Também é possível realizar a desidrogenação de n-butano (quase)-adiabaticamente. Neste caso, a mistura gasosa de reação inicial é geralmente aquecida inicialmente para uma temperatura de 450°C a 700°C, (preferivelmente de 550°C a 650°C), por exemplo por aquecimento direto da parede do reator. No caso de passagem adiabática através do leito catalítico, a mistura gasosa de reação então esfriará, dependendo da conversão e da diluição, em de cerca de 30°C a 200°C.

Como a primeira zona de desidrogenação, um único reator de forno de chaminé pode ser suficiente como o reator de leito fixo através do qual a mistura gasosa de reação flui axial e/ou radialmente.

No caso mais simples, é um único volume de reação fechado, por exemplo, um vaso, cujo diâmetro interno é de 0,1 m a 10 m, possivelmente também de 0,5 m a 5 m, e no qual o leito catalítico fixo é aplicado em um dispositivo de suporte (por exemplo uma grade). O volume de reação que está carregado com o catalisador e está substancialmente termicamente isolado em operação adiabática é atravessado por um fluxo axial de gás de reação quente contendo n-butano. A geometria do catalisador pode ser quer esférica se não anular quer na forma de fita. O gás residual contendo n-butano proveniente da 2ª zona de desidrogenação pode ser injetado via linhas de alimentação introduzidas no leito catalítico. Visto que o volume de reação pode ser realizado neste caso por uma aparelhagem muito

barata, preferência é dada às todas as geometrias de catalisador que possuem uma queda de pressão particularmente baixa. Estes são em particular catalisadores que acarretam um volume de cavidade particularmente grande ou estão estruturados, por exemplo como monólitos ou favos de mel. Para realizar um fluxo radial do gás de reação contendo n-butano, o reator pode, por exemplo, consistir de duas grades cilíndricas concêntricas dispostas em um casco e o leito catalítico pode estar arranjado em seu vão anular. No caso adiabático, o casco de novo estaria termicamente isolado se apropriado.

Após um tempo de operação prolongado, os catalisadores acima mencionados podem ser regenerados em uma maneira simples, por exemplo, inicialmente por passagem de ar (preferivelmente) diluído com nitrogênio e/ou vapor nos primeiros estágios de regeneração sobre o leito catalítico em uma temperatura de entrada de 300°C a 600°C, freqüentemente de 400°C a 550°C. A velocidade espacial horária de catalisador do gás de regeneração (por exemplo ar) pode ser, por exemplo, de 50 h⁻¹ a 10.000 h⁻¹ e o conteúdo de oxigênio do gás de regeneração de 0,1% a 21% em volume. Em outros estágios de regeneração subseqüentes, o gás de regeneração usado sob condições de regeneração sob outros aspectos idênticas pode ser ar. Gases de regeneração adequados também são gases de combustão que possuem um conteúdo de oxigênio residual de 1% a 6% em volume e são formados na combustão, e ainda compreendem nitrogênio, vapor, óxidos de carbono e hidrocarboneto residual. É recomendado passar fluxo de gás inerte (por exemplo N₂) no catalisador antes de ele ser regenerado. Geralmente é recomendado subseqüentemente regenerar com hidrogênio puro ou hidrogênio diluído com gás inerte (preferivelmente vapor) (o conteúdo de hidrogênio deve ser $\geq 1\%$ em volume).

A desidrogenação heterogeneamente catalisada, não-oxidativa de n-butano pode ser operada com conversão de butano comparativamente baixa ($\leq 15\%$ em mol); neste caso, a seletividade alta e o tempo de vida

elevado de catalisador são vantajosos. A desidrogenação de n-butano deve ser preferivelmente operada em conversões de $> 15\%$ em mol, com maior preferência $> 30\%$ em mol. A velocidade espacial horária do gás de reação pode, por exemplo, ser de 100 h^{-1} a 10.000 h^{-1} ou 40.000 h^{-1} , por exemplo de 5 300 h^{-1} a 7.000 h^{-1} ou de 500 h^{-1} a 4.000 h^{-1} .

No caso mais simples, os leitos catalíticos fixos em um reator de forno de chaminé estão arranjados axialmente ou nos vãos anulares das grades cilíndricas concêntricas. Contudo, também é possível arranjar os vãos anulares em segmentos um sobre o outro e conduzir o gás após ter passado 10 radialmente através de um segmento para o segmento seguinte acima dele ou abaixo dele.

Apropriadamente, a mistura gasosa de reação é submetida ao aquecimento intermediário no reator de bandejas em seu percurso de um leito catalítico para o seguinte leito catalítico, por exemplo por meio de sua 15 passagem sobre as superfícies de trocador de calor (e.g. aletas) aquecidas pelos gases quentes ou por meio de sua passagem através de tubos aquecidos pelos gases quentes de combustão.

Quando o reator de bandejas é diferentemente adiabaticamente operado, é suficiente para conversões de butadieno de $\leq 30\%$ em mol, em 20 particular quando se usam catalisadores descritos em DE-A 199.37.107, especialmente aqueles das modalidades exemplares, para conduzir a mistura gasosa de reação para dentro do reator de desidrogenação pré-aquecido para uma temperatura de 450°C a 550°C e mantê-la dentro desta faixa de temperatura dentro do reator de bandejas. Para conversões de buteno mais 25 altas, a mistura gasosa de reação é apropriadamente conduzida para dentro do reator de desidrogenação pré-aquecida para temperaturas mais altas (estas podem ser de até 700°C) e mantida dentro desta faixa de temperatura elevada dentro do reator de bandejas.

É ainda mais elegante realizar o aquecimento intermediário

descrito acima em uma maneira direta (método autotérmico). Para este fim, uma quantidade limitada de oxigênio molecular é adicionada na mistura gasosa de reação ou antes de ela fluir através do primeiro leito catalítico (neste caso a mistura gasosa de reação inicial deve compreender hidrogênio molecular adicionado) e/ou entre os leitos catalíticos a jusantes. Portanto é possível (geralmente catalisado pelos próprios catalisadores de desidrogenação) ocasionar um consumo limitado de hidrogênio molecular que está presente na mistura gasosa de reação, tendo sido formado no curso da desidrogenação heterogeneamente catalisada de n-butano e/ou tem sido adicionado na mistura gasosa de reação. Pode ser apropriado proporcionar leitos catalíticos no reator de bandejas que estão carregados com um catalisador que seletivamente catalisa a combustão de hidrogênio. Exemplos de catalisadores úteis incluem aqueles dos documentos US-A 4.788.371, US-A 4.886.928, US-A 5.430.209, US-A 5.530.171, US-A 5.527.979 e US-A 5.563.314; por exemplo, estes e o catalisador de desidrogenação podem ser arrançados no reator de bandejas em leitos catalíticos alternados.

Em geral, a alimentação de oxigênio como descrita acima é obtida de tal modo que o conteúdo de oxigênio da mistura gasosa de reação, baseado na quantidade de hidrogênio molecular contida nela, é de 0,5% a 50% em volume, preferivelmente de 10% a 25% em volume. Fontes de oxigênio úteis incluem tanto oxigênio molecular puro quanto oxigênio diluído com gás inerte, por exemplo CO, CO₂, N₂ e/ou gases nobres, mas especialmente também ar e ar enriquecido com oxigênio. Os gases de combustão resultante geralmente possuem um efeito de diluição adicional e assim promovem desidrogenação heterogeneamente catalisada de n-butano.

A isothermicidade da desidrogenação heterogeneamente catalisada de n-butano pode ser adicionalmente melhorada pela incorporação de elementos internos fechados nos espaços entre os leitos catalíticos dentro do reator de bandejas. Estes elementos internos compreendem sólidos ou

líquidos adequados que evaporam ou fundem acima de uma certa temperatura, consumindo calor à medida que assim o fazem, e, quando a temperatura cai abaixo deste valor, se condensam de novo e deste modo liberam calor.

5 Outro meio de aquecer a mistura gasosa alimentada à primeira zona de desidrogenação para a temperatura de reação requerida para a desidrogenação heterogeneamente catalisada de butano na primeira zona de desidrogenação é adicionar hidrogênio molecular nela e comburi-la por meio de oxigênio molecular sobre catalisadores de combustão específicos
10 adequados, e ocasionar o aquecimento para a temperatura de reação desejada por meio do calor de combustão assim liberado. Os produtos de combustão resultantes tais como CO_2 , H_2O , e o N_2 que em alguns casos está presente no oxigênio molecular requerido para a combustão, são gases diluentes inertes vantajosos.

15 Em uma modalidade da invenção, gás oxigenado é alimentado, se apropriado, imediatamente a montante de cada bandeja do reator de bandejas. Em uma outra modalidade do processo de acordo com a invenção, gás oxigenado é alimentado a montante de cada bandeja exceto para a primeira bandeja. Em uma outra modalidade do processo de acordo com a
20 invenção, um leito de catalisador oxidação específico adequado para a oxidação de H_2 está presente a jusante de cada ponto de alimentação de oxigênio, seguido por um leito de catalisador de desidrogenação. Se requerido, hidrogênio molecular externo (na forma pura ou diluída com gás inerte) pode, se apropriado, ser adicionalmente alimentado a montante de cada
25 bandeja. Em uma modalidade menos preferida, os leitos catalíticos também podem compreender misturas de catalisadores de desidrogenação e de oxidação de H_2 .

A temperatura de desidrogenação no reator de bandejas é geralmente de 400°C a 800°C , a pressão geralmente é de 20 kPa a 1.000 kPa,

preferivelmente de 50 kPa a 400 kPa e mais preferivelmente de 100 kPa a 300 kPa. A velocidade espacial horária de gás total (GHSV) é geralmente de 500 h⁻¹ a 10.000 h⁻¹, em operação de carga alta é de até mesmo de 80.000 h⁻¹, regularmente de 30.000 h⁻¹ a 40.000 h⁻¹.

5 Em princípio, catalisadores de desidrogenação úteis para a desidrogenação heterogeneamente catalisada de n-butano são todos os catalisadores de desidrogenação conhecidos na arte. Podem ser divididos aproximadamente em dois grupo: naqueles que são de natureza de óxido (por exemplo óxido de cromo e/ou óxido de alumínio) e naqueles que
10 compreendem pelo menos um metal nobre depositado sobre um suporte geralmente de óxido. Dentre outros, portanto é possível usar todos os catalisadores de desidrogenação que são descritos em WO 01/96270, EP-A 731077, DE-A 102.11.275, DE-A 101.31.297, WO 99/46039, US-A 4.788.371, EP-A-0.705.136, WO 99/29420, US-A 4.220.091, US-A
15 5.430.220, US-A 5.877.369, EP-A-0.117.146, DE-A 199.37.196, DE-A 199.37.105 e DE-A 199.37.107.

Os catalisadores de desidrogenação usados geralmente compreendem um suporte e uma composição ativa. O suporte geralmente consiste de um óxido misto ou óxido resistente ao calor. Os catalisadores de
20 desidrogenação preferivelmente compreendem um óxido de metal selecionado do grupo consistindo de dióxido de zircônio, óxido de zinco, óxido de alumínio, dióxido de silício, dióxido de titânio, óxido de magnésio, óxido de lantânio, óxido de cério e suas misturas, como um suporte. As misturas podem ser misturas físicas se não fases químicas mistas tais como
25 óxidos mistos como óxido de alumínio e magnésio ou óxido de alumínio e zinco. Suportes preferidos são dióxido de zircônio e/ou dióxido de silício, e preferência particular é dada às misturas de dióxido de zircônio e dióxido de silício.

Estes são, por exemplo, catalisadores de desidrogenação que

compreendem de 0% a 99,9% em peso de dióxido de zircônio, de 0% a 60% em peso de óxido de alumínio, dióxido de silício e/ou dióxido de titânio e de 0,1% a 10% em peso de pelo menos um elemento do primeiro ou segundo grupo principal (com maior preferência potássio e/ou cério), de um elemento do terceiro grupo de transição, de um elemento do oitavo grupo de transição da Tabela Periódica dos Elementos (com maior preferência platina e/ou paládio), lantânio e/ou estanho, desde que a soma das percentagens em peso seja 100% em peso.

Por exemplo, os catalisadores de desidrogenação estão presentes na forma de extrusados de catalisador (diâmetro tipicamente de 1 mm a 10 mm, preferivelmente de 1,5 mm a 5 mm; comprimento tipicamente de 1 mm a 20 mm, preferivelmente de 3 mm a 10 mm), tabletes (preferivelmente com dimensões similares às dos extrusados) e/ou anéis de catalisador (diâmetro externo e comprimento em cada caso tipicamente de 2 mm a 30 mm, por exemplo de 2 mm a 10 mm, espessura de parede apropriadamente de 1 mm a 10 mm, por exemplo de 1 mm a 5 mm ou de 1 mm a 3 mm).

Em geral, os catalisadores de desidrogenação (por exemplo aqueles descritos em DE-A 19937107) catalisam ambas a desidrogenação de n-butano e a combustão de hidrogênio molecular.

As composições ativas dos catalisadores de desidrogenação geralmente compreendem um ou mais elementos do grupo de transição VIII da tabela periódica, preferivelmente platina e/ou paládio, com maior preferência platina. Em adição, os catalisadores de desidrogenação podem compreender um ou mais elementos do grupo principal I e/ou II, preferivelmente potássio e/ou cério. Os catalisadores de desidrogenação podem compreender adicionalmente um ou mais elementos de grupo III de transição incluindo os lantanídeos e os actinídeos, preferivelmente lantânio e/ou cério. Finalmente, os catalisadores de desidrogenação podem

compreender um ou mais elementos selecionados do grupo consistindo de boro, gálio, silício, germânio, estanho e chumbo, com maior preferência estanho.

5 Em uma modalidade preferida, o catalisador de desidrogenação compreende pelo menos um elemento do grupo de transição VIII, pelo menos um elemento do grupo principal I e/ou II, pelo menos um elemento do grupo principal III e/ou IV e pelo menos um elemento do grupo de transição III incluindo os lantanídeos e os actinídeos.

10 Por exemplo, todos os catalisadores de desidrogenação que são descritos em WO 99/46039, US 4.788.371, EP-A 705.136, WO 99/29420, US 5.220.091, US 5.430.220, US 5.877.369, EP 0.117.146, DE-A 199.37.106, DE-A 199.37.105 e DE-A 199.37.107 podem ser usados de acordo com a invenção. Catalisadores particularmente preferidos para as variantes descritas acima da desidrogenação autotérmica de n-butano são os catalisadores de
15 acordo com os exemplos 1, 2, 3 e 4 de DE-A-199.37.107.

É característica da desidrogenação heterogeneamente catalisada, não-oxidativa de n-butano que ela proceda endotermicamente. Isto significa que a energia calorífica requerida para o alcance da temperatura de reação requerida para a reação tem que ser fornecida à mistura gasosa inicial
20 ou antes e/ou no curso da desidrogenação heterogeneamente catalisada. Se apropriado, a mistura gasosa de reação removerá calor de reação requerido dela mesma.

Em adição, é típico da desidrogenação heterogeneamente catalisada, não-oxidativa de n-butano, devido às temperaturas de reação altas
25 requeridas, que quantidades pequenas de compostos orgânicos de peso molecular alto, de ebulição elevada e carbono sejam formadas e sejam depositadas sobre a superfície do catalisador, desativando-o assim. Com o objetivo de contra-atacar esta desativação, a mistura gasosa de reação contendo n-butano pode ser diluída com vapor. Carbono que é depositado é

parcial ou totalmente convertido sob estas condições pelo princípio da gaseificação de carvão.

Outro meio de eliminação de compostos de carbono depositados da superfície do catalisador consiste no carregamento do catalisador de desidrogenação com um gás contendo oxigênio (apropriadamente na ausência de hidrocarbonetos) de tempos em tempos em temperatura elevada e queimando assim o carbono depositado. Contudo, supressão substancial da formação de depósitos de carbono sobre o catalisador também é possível pela adição de hidrogênio molecular no n-butano a ser desidrogenado antes que seja contatado com o catalisador de desidrogenação.

Também é possível adicionar uma mistura de vapor e hidrogênio molecular no n-butano a ser desidrogenado. Adição de hidrogênio molecular também minimiza a formação de alenos (1,2-butadieno, propadieno), butinos, propino e acetileno como subprodutos.

Preferência é dada à realização de desidrogenação não-oxidativa de n-butano na presença de vapor. O vapor adicionado serve como um agente de transporte de calor e sustenta a gaseificação de depósitos orgânicos sobre os catalisadores, que contra-ataca a carbonização dos catalisadores e aumenta o tempo de vida dos catalisadores. Os depósitos orgânicos são convertidos em monóxido de carbono, dióxido de carbono e em alguns casos em água.

O catalisador de desidrogenação pode ser regenerado em uma maneira per se conhecida. Por exemplo, vapor pode ser adicionado na mistura gasosa de reação ou um gás compreendendo oxigênio pode ser passado de tempos em tempos sobre o leito catalítico em temperatura elevada e o carbono depositado queimado. A diluição com vapor desloca o equilíbrio no sentido dos produtos de desidrogenação. Após a regeneração, o catalisador é, se apropriado, reduzido com um gás hidrogenado.

A desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano dá uma mistura gasosa que, em adição a butadieno, 1-buteno, 2-buteno e n-butano não-convertido, compreende constituintes secundários. Constituintes secundários costumeiros são hidrogênio, vapor, nitrogênio, CO e CO₂, metano, etano, eteno, propano e propeno. A composição da mistura gasosa deixando a primeira zona de desidrogenação pode variar sobremaneira dependendo do método de desidrogenação. Por exemplo, quando a desidrogenação autotérmica preferida com alimentação de oxigênio é realizada, a mistura gasosa de produto compreende um conteúdo comparativamente alto de vapor e óxidos de carbono. Em métodos sem alimentação de oxigênio, a mistura gasosa de produto da desidrogenação não-oxidativa possui um conteúdo comparativamente alto de hidrogênio.

A corrente gasosa de produto (b) da desidrogenação autotérmica não-oxidativa de n-butano tipicamente compreende de 0,1% a 15% em volume de butadieno, de 1% a 20% em volume de 1-buteno, de 1% a 35% em volume de 2-buteno (cis/trans-2-buteno), de 20% a 80% em volume de n-butano, de 1% a 70% em volume de vapor, de 0% a 10% em volume de hidrocarbonetos de ebulição baixa (metano, etano, eteno, propano e propeno), de 0,1% a 40% em volume de hidrogênio, de 0% a 70% em volume de nitrogênio e de 0% a 15% em volume de óxidos de carbono.

A corrente gasosa de produto (b) deixando a primeira zona de desidrogenação é preferivelmente separada em duas subcorrentes, em cujo caso apenas uma das duas subcorrentes é submetida às outras partes do processo C a F e a segunda subcorrente pode ser reciclada para a primeira zona de desidrogenação. Um procedimento apropriado é descrito em DE-A-102.11.275. Contudo, também é possível submeter a corrente gasosa de produto (b) inteira à desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano às outras partes e processo C a F.

De acordo com a invenção, a desidrogenação catalítica não-

oxidativa é seguida a jusante por uma desidrogenação oxidativa (oxidesidrogenação) como parte C de processo. Esta essencialmente desidrogena 1-buteno e 2-buteno a 1,3-butadieno, e 1-buteno é geralmente virtualmente totalmente convertido.

5 Isto pode ser em princípio realizado em todos os tipos de reatores e métodos conhecidos na arte, por exemplo em um leito fluidizado, em um forno de bandejas, em um reator de feixe de tubos ou tubular de leito fixo, ou em um reator trocador de calor de placas. Preferência é dada ao uso do último no processo de acordo com a invenção. Para realizar a
10 desidrogenação oxidativa, uma mistura gasosa é requerida a qual possui uma razão molar de oxigênio : n-butenos de 0,55 a 50. Para alcançar este valor, a mistura gasosa de produto proveniente da desidrogenação catalítica não-oxidativa é geralmente misturada com oxigênio ou um gás oxigenado, por exemplo ar. A mistura gasosa oxigenada resultante é então enviada à
15 oxidesidrogenação.

Processos adequados são descritos, por exemplo, em WO-A 2004007408, DE 10361822, DE 10361823 e DE 10361824.

Os documentos WO 01/96270, DE-A 10245585, DE-A 10246119, DE-A 10313210, DE-A 10313214, DE-A 10313213, DE-A
20 10313212, DE-A 10308824, DE-A 10313208 e DE-A 10211275 descrevem processos para preparar acroleína ou ácido acrílico a partir de propano ou propeno e reatores e catalisadores adequados, que também podem ser usados analogamente para a preparação de butadieno. DE-A 10137534 descreve reatores e catalisadores adequados para as etapas parciais da preparação de
25 anidrido maleico partindo de uma mistura compreendendo n-butenos, que também podem ser usados correspondentemente no processo de acordo com a invenção. Neste caso, o agente oxidante usados podem ser oxigênio molecular puro, ar, ar enriquecido com oxigênio ou qualquer outra mistura de oxigênio e gás inerte.

A carga de mistura gasosa que é alimentada à segunda zona de desidrogenação preferivelmente possui a seguinte composição: cf. também WO-A 04/07408, DE-A 102.45.585 e DE-A 102.46.119. Assim, as razões molares de n-butano : n-butenos : N_2 : O_2 : H_2O : outros = 0,5 a 20:1:0,1 a 40 : 0,1 a 10 : 0 a 20 : 0 a 1, por exemplo = 1 ou 2 a 10 : 1 : 0,5 a 20 : 0,5 a 5 : 0,01 a 10 : 0 a 1 ou também = 3 a 6 : 1 : 1 a 10 : 1 a 3 : 0,1 a 2 : 0 a 0,5. A velocidade espacial horária (NI)/l.h) sobre o catalisador de oxidação do gás de reação é freqüentemente de 1.500 h^{-1} a 2.500 h^{-1} ou a 4000 h^{-1} . A velocidade espacial horária de butenos pode ser de 50 ou 80 a 200 ou 300 e mais NI)/l.h).

Os catalisadores que são particularmente adequados para a oxidesidrogenação são geralmente baseados em um sistema de óxido de multimetais contendo Mo-Bi-O que geralmente adicionalmente compreende ferro. Em geral, o sistema catalítico também compreende outros componentes adicionais dos grupos 1 a 15 da Tabela Periódica, por exemplo potássio, magnésio, zircônio, cromo, níquel, cobalto, cádmio, estanho, chumbo, germânio, lantânio, manganês, tungstênio, fósforo, cério, alumínio ou silício.

Catalisadores adequados para a oxidesidrogenação são descritos por DE-A 44.31.957, o pedido de patente alemã DE 102004025445 que ainda era para ser publicado na dada de prioridade do presente pedido e DE-A 44 31 949. Isto é especialmente verdadeiro para aqueles de fórmula geral I em ambos os documentos mencionados. Catalisadores particularmente vantajosos para a oxidesidrogenação são descritos pelos documentos DE-A 103.25.488, DE-A 103.25.487, DE-A 103.53.954, DE-A 103.44.149, DE-A 103.51.269, DE-A 103.50.812, DE-A 103.50.822.

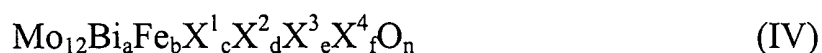
Catalisadores adequados e sua preparação são descritos por exemplo, em US 4.423.281 ($Mo_{12}BiNi_8Pb_{0,5}Cr_3K_{0,2}O_x$ e $Mo_{12}Bi_bNi_7Al_3Cr_{0,5}K_{0,5}O_x$), US 4.336.409 ($Mo_{12}BiNi_6Cd_2Cr_3P_{0,5}O_x$), DE-A 26.00.28 ($Mo_{12}BiNi_{0,5}Cr_3P_{0,5}Mg_{7,5}K_{0,1}O_x + SiO_2$) e DE-A 24.40.329 ($Mo_{12}BiCo_{4,5}Ni_{2,5}Cr_3P_{0,5}K_{0,1}O_x$).

Catalisadores adequados são em particular as composições ativas de óxido de multimetals de fórmula geral I de DE-A 199.55.176, as composições ativas de óxido de multimetals de fórmula geral I de DE-A 199.48.523, as composições ativas de óxido de multimetals de fórmula geral I de DE-A 199.48.523, as composições ativas de óxido de multimetals de fórmulas gerais I, II e III de DE-A 101.01.695, as composições ativas de óxido de multimetals de fórmulas gerais I, II e III de DE-A 199.48.48 e as composições ativas de óxido de multimetals de fórmulas gerais I, II e III de DE-A 199.55.168 e também as composições ativas de óxido de multimetals descritas em EP-A 0.700.714.

Também são adequados para esta etapa de oxidação os catalisadores de óxido de multimetals compreendendo Mo, Bi e Fe que são descritos nos documentos DE-A 100.46.957, DE-A 100.63.162, DE-C 33.38.380, DE-A 199.02.562, EP-A 15.565, DE-C 23.80.765, EP-A 807.465, EP-A 27.9374, DE-A 33.00.044, EP-A 575.897, US-A 4438217, DE-A 198.55.13, WO 98/24746, DE-A 197 46 210 (aqueles de fórmula geral II), JP-A 91/294239, EP-A 293.224 e EP-A 700.714. Isto aplica-se em particular às modalidades exemplares nestes documentos, e dentre estas preferência particular é dada àquelas de WO-A 04/07408, EP-A 15.565, der EP-A 575.897, de DE-A 197.46.210 e de DE-A 198.55.913. Ênfase particular é dada neste contexto ao catalisador de acordo com o exemplo 1c de EP-A 15.565 soe também a um catalisador a ser preparado em uma maneira correspondente mas cuja composição ativa possui a composição $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{6,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{Bi}_1\text{P}_{0,0065}\text{K}_{0,06}\text{O}_x \cdot 10\text{SiO}_2$. Ênfase é também dada ao exemplo 3 acordo com DE-A 198.55.913 (estequiometria: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_{0,6}\text{K}_{0,08}\text{Si}_{1,6}\text{O}_x$) como um catalisador cilíndrico oco não suportado de geometria de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x altura x diâmetro interno) e também ao catalisador de óxido de multimetals II não suportado de acordo com o exemplo 1 de DE-A 197.46.210. Também são adequados os catalisadores de

óxido de multimetais de US-A 4.438.217. Os últimos cilindros ocas preferivelmente possuem as seguintes dimensões: 5,5 mm x 3 mm x 3,5 mm, ou 5 mm x 2 mm x 2 mm, ou 5 mm x 3 mm x 2 mm, ou 6 mm x 3 mm x 3 mm, ou 7 mm x 3 mm x 4 mm (cada diâmetro externo x altura x diâmetro interno). Outras geometrias de catalisador adequadas são extrusados (por exemplo comprimento de 7,7 mm e diâmetro de 7 mm; ou largura de 6,4 mm e diâmetro de 5,7 mm).

Uma multitude de composições ativas de óxido de multimetais adequadas para a oxidesidrogenação de n-butenos a butadieno pode ser incluída pela fórmula geral IV.



na qual as variáveis são cada uma definidas como segue:

X^1 = níquel e/ou cobalto,

X^2 = tálio, um metal alcalino e/ou um metal alcalino-terroso,

X^3 = zinco, fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério,

chumbo e/ou tungstênio,

X^4 = silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,

a = de 0,5 a 5,

b = de 0,01 a 5, preferivelmente de 2 a 4,

c = de 0 a 10, preferivelmente de 3 a 10,

d = de 0 a 2, preferivelmente de 0,02 a 2,

e = de 0 a 8, preferivelmente de 0 a 5,

f = de 0 a 10 e

n = um número que é determinado pela valência e pela freqüência dos elementos em IV diferentes de oxigênio.

São obteníveis em uma maneira per se conhecida (veja, por exemplo, DE-A 40.23.239) e são costumeiramente moldados em substância para dar esferas, anéis ou cilindros se não usados na forma de catalisadores revestidos, i.e. corpos de suporte inerte pré-moldados revestidos com a

composição ativa. Será reconhecido que também podem ser usados como catalisadores na forma de pó.

Em princípio, composições ativas de fórmula geral IV podem ser preparadas em uma maneira simples por, partindo de fontes adequadas de seus elementos, obtenção de uma mistura seca muito íntima, preferivelmente finamente dividida possuindo uma composição correspondendo à estequiometria elementar e sua calcinação em temperaturas de 350°C a 650°C. A calcinação pode ser efetuada quer sob gás inerte quer sob uma atmosfera oxidante, por exemplo ar (ou uma mistura de gás inerte e oxigênio ou sob uma atmosfera redutora (por exemplo uma mistura de gás inerte, NH_3 , CO e/ou H_2). O tempo de calcinação pode ser de uns poucos minutos a umas poucas horas e tipicamente diminui com o aumento da temperatura. Fontes úteis para os constituintes elementares das composições ativas de óxido de multimetáis IV são óxidos ou compostos que podem ser convertidos aos óxidos por aquecimento, pelo menos na presença de oxigênio.

Em adição aos óxidos, compostos iniciais úteis incluem em particular haletos, nitratos, formiatos, oxalatos, citratos, acetatos, carbonatos, complexos de amina, sais de amônio e/ou hidróxidos. Compostos tais como NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4NO_3 , NH_4CHO_2 , CH_3COOH , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ e /ou oxalato de amônio que se decompõem e/ou podem ser decompostos em calcinação mais tarde no máximo para dar compostos que são liberados em forma gasosa podem ser adicionalmente incorporados na mistura seca íntima.

Os compostos iniciais para preparar composições ativas de óxido de multimetáis IV podem ser intimamente misturados no estado seco ou no estado úmido. Quando são misturados no estado seco, os compostos iniciais são apropriadamente usados na forma de pós finamente divididos e submetidos à calcinação após misturação e, se apropriada, compactação. Contudo, preferência é dada à misturação íntima no estado úmido. Costumeiramente, os compostos iniciais são misturados uns com os outros na

forma de uma suspensão e/ou solução aquosa. Misturas secas particularmente íntimas são obtidas no processo de mistura descrito quando os materiais iniciais são exclusivamente fontes dos constituintes elementares na forma dissolvida. O solvente usado é preferivelmente água. Subseqüentemente, a
5 composição aquosa resultante é seca, e o processo de secagem é preferivelmente efetuado por secagem por pulverização da mistura aquosa em temperaturas de saída de 100°C a 150°C.

As composições ativas de óxido de multimetais de fórmula geral IV podem ser usadas na desidrogenação oxidativa quer na forma de pó quer na forma moldada para certas geometrias de catalisador, e a moldagem
10 pode ser efetuada quer antes quer depois da calcinação final. Por exemplo, catalisadores não suportados podem ser preparados a partir da forma de pó da composição ativa ou sua composição precursora não calcinada ou parcialmente calcinada por compactação e moldagem (por exemplo por
15 extrusão ou formação de tabletes), se apropriado com a adição de auxiliares, por exemplo grafite ou ácido esteárico como lubrificantes e/ou auxiliares de moldagem e agentes reforçadores tais como microfibras de vidro, asbesto, carbetto de silício ou titanato de potássio. Exemplos de geometrias de catalisador não suportado adequadas incluem cilindros sólidos ou cilindros
20 ocos possuindo um diâmetro externo e um comprimento de 2 mm a 10 mm. No caso de cilindro oco, uma espessura de parede de 1 mm a 3 mm é apropriada. O catalisador não suportado também pode possuir geometria esférica, em cujo caso o diâmetro esférico pode ser de 2 m a 10 mm.

Uma geometria de cilindro oco particularmente favorável
25 possui as dimensões de 5 mm x 3 mm x 2 mm (diâmetro externo x comprimento x diâmetro interno), especialmente no caso de catalisadores não suportados.

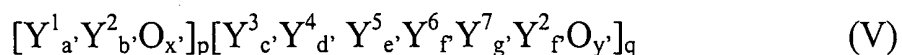
A composição ativa pulverulenta ou sua composição precursora pulverulenta que ainda é para ser calcinada e/ou tem sido apenas

parcialmente calcinada também pode ser moldada por aplicação e suportes de catalisador inertes pré-moldados. O revestimento dos corpos de suporte para produzir catalisadores revestidos é geralmente realizado em um vaso rotativo adequado, como descrito, por exemplo, por DE-A 29.09.671, EP-A 293.859 ou EP-A 714.700. Para revestir os corpos de suporte, a composição de pó a ser aplicada é apropriadamente umedecida e seca de novo após aplicação, por exemplo por meio de ar quente. A espessura do revestimento da composição de pó aplicada no corpo de suporte é apropriadamente selecionada dentro da faixa de 10 μm a 1.000 μm , preferivelmente dentro da faixa de 50 μm a 500 μm e com maior preferência dentro da faixa de 150 μm a 250 μm .

Materiais de suporte úteis são os óxidos de alumínio não porosos ou porosos costumeiros, dióxido de silício, dióxido de tório, dióxido de zircônio, carbetos de silício ou silicatos tais como silicato de magnésio ou silicato de alumínio. Comportam-se de modo substancialmente inerte. Os corpos de suporte podem possuir uma forma regular ou irregular, embora preferência seja dada aos corpos de suporte regularmente moldados possuindo aspereza superficial distinta, por exemplo esferas ou cilindros ocos. É adequado o uso de suportes de esteatita superficialmente ásperos, substancialmente não porosos cujo diâmetro é de 1 mm a 10 mm ou de 1 mm a 8 mm, preferivelmente de 4 mm a 5 mm. Contudo, também é adequado o uso de cilindros como corpos de suporte, cujo comprimento é de 2 mm a 10 mm e cujo diâmetro externo é de 4 mm a 10 mm. No caso de anéis adequados de acordo com a invenção como corpos de suporte, a espessura de parede é tipicamente de 1 mm a 4 mm. Corpos de suporte anulares a serem usados com preferência possuem um comprimento de 2 mm a 6 mm, um diâmetro externo de 4 mm a 8 mm e uma espessura de parede de 1 mm a 2 mm. Corpos de suporte adequados de acordo com a invenção são em particular também anéis de geometria de 7 mm x 3 mm x 4 mm (diâmetro externo, comprimento x diâmetro interno). A finura das composições de óxido cataliticamente ativas a

serem aplicadas na superfície do corpo de suporte está adaptada para a espessura de revestimento desejada; cf. também EP-A 714.700.

As composições ativas de óxido de multimetais a serem usadas para a oxidesidrogenação de n-butenos a butadieno também são composições de fórmula geral V



na qual as variáveis são cada uma definidas como segue:

Y^1 = apenas bismuto ou bismuto e pelo menos um dos elementos telúrio, antimônio, estanho e cobre,

Y^2 = molibdênio ou molibdênio e tungstênio,

10 Y^3 = um metal alcalino, tálio e/ou samário,

Y^4 = um metal alcalino-terroso, níquel, cobalto, cobre, manganês, zinco, estanho, cádmio e/ou mercúrio.

Y^5 = ferro ou ferro e pelo menos um dos elementos cromo e cério,

15 Y^6 = fósforo, arsênio, boro e/ou antimônio,

Y^7 = um metal de terra rara, titânio, zircônio, nióbio, tântalo, rênio, rutênio, ródio, prata, ouro, alumínio, gálio, índio, silício, germânio, chumbo, tório e/ou urânio,

a' = de 0,01 a 8,

20 b' = de 0,1 a 30,

c' = de 0 a 4,

d' = de 0 a 20,

e' = de 0,001 a 20,

f' = de 0 a 6,

25 g' = de 0 a 15,

h' = de 8 a 16,

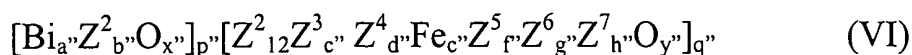
x' , y' = números que são determinados pela valência e pela frequência dos elemento em V diferentes de oxigênio e

p, q = números cuja razão de p/q é de 0,1 a 10,

compreendendo regiões tridimensionais da composição química $Y^1_a Y^2_b O_x$, que estão delimitadas de seu ambiente local devido à sua composição diferente, e cujo diâmetro máximo (linha direta mais longa através do centro da região e conectando dois pontos sobre a superfície (interface) da região) é de 1 nm a 100 μm , freqüentemente de 10 nm a 500 nm ou de 1 μm a 50 μm ou 25 μm .

Composições de óxido de multimetais inventivas V particularmente vantajosas são aquelas nas quais Y^1 é apenas bismuto.

Dentre estas, preferência é dada por sua vez àquelas de fórmula geral VI



na qual as variáveis são cada uma definidas como segue:

Z^2 = molibdênio ou molibdênio e tungstênio,

Z^3 = níquel e/ou cobalto,

Z^4 = tálio, um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso,

Z^5 = fósforo, arsênio, boro, antimônio, estanho, cério e/ou chumbo,

Z^6 = silício, alumínio, titânio e/ou zircônio,

Z^7 = cobre, prata e/ou ouro,

a'' = de 0,1 a 1,

b'' = de 0,2 a 2,

c'' = de 3 a 10,

d'' = de 0,02 a 2,

e'' = de 0,01 a 5, preferivelmente de 0,1 a 3,

f'' = de 0 a 5,

g'' = de 0 a 10,

h'' = de 0 a 1,

x'' , y'' = números que são determinados pela valência e pela

freqüência dos elemento em VI diferentes de oxigênio e

p'' , q'' = números cuja razão de p''/q'' é de 0,1 a 5, preferivelmente de 0,5 a 2,

e preferência muito particular é dada àquelas composições VI nas quais $Z_{b''}^2 = (\text{tungstênio})_{b''}$ e $Z_{12}^2 = (\text{molibdênio})_{12}$.

Também é vantajoso quando pelo menos 25% em mol (preferivelmente pelo menos 50% em mol e com maior preferência pelo menos 100% em mol) da proporção total de $[Y_a^1, Y_b^2, O_x]_p$ ($[Bi_a, Z_{b''}^2, O_x]_{p''}$) das composições de óxido de multimetals V ou das composições de óxido de multimetals VI esteja na forma de regiões tridimensionais da composição química Y_a^1, Y_b^2, O_x , $[Bi_a, Z_{b''}^2, O_x]$ que estão delimitadas de seu ambiente local devido à sua composição química diferente, e cujo diâmetro máximo está dentro da faixa de 1 nm a 100 μm .

A preparação das composições ativas de óxido de multimetals V é descrita, por exemplo, em EP-A 575.897 e também em DE-A 19.855.913.

Os materiais de suporte inertes recomendados acima também são úteis, inter alia, como materiais inertes para a diluição e/ou delimitação dos leitos catalíticos fixos apropriados uns dos outros, ou como um leito preliminar que protege-os e/ou aquece a mistura gasosa.

A oxidesidrogenação é geralmente realizada em uma temperatura de 220°C a 490°C e preferivelmente de 250°C a 450°C. Uma pressão de entrada de reator é selecionada que seja suficiente para suplantat as resistências de fluxo na instalação e o processamento subsequente. Esta pressão de entrada do reator é geralmente de 0,005 MPa a 1 MPa manométrica, preferivelmente de 0,01 Ma a 0,5 MPa manométrica. Por sua natureza, a pressão gasosa aplicada na região de entrada do reator cai substancialmente sobre o leito catalítico inteiro.

A oxidesidrogenação de n-butenos a butadieno pode ser realizada com os catalisadores descritos, por exemplo, em um reator de leito

fixo de múltiplos tubos catalíticos de uma zona como descrito em DE-A 44.31.957.

O agente oxidante usado é geralmente oxigênio. Quando N_2 é selecionado como o gás diluente inerte, é verificado como particularmente vantajoso o uso de ar ou de ar enriquecido de oxigênio como a fonte de oxigênio.

Freqüentemente, é empregada uma razão em volume (L (STP) de n-butenos : oxigênio : gases inertes (incluindo vapor) de 1:(1,0 a 3,0):(5 a 25), preferivelmente 1:(1,7 a 2,3):(10 a 15). A pressão de reação está tipicamente dentro da faixa de 100 kPa a 300 kPa e a velocidade espacial horária total é preferivelmente de 1.500 a 4.000 $NI/l \cdot h$ ou maior. A carga baseada em n-butenos é tipicamente de 90 a 200 $NI/l \cdot h$ ou a 300 $NI/l \cdot h$ ou maior.

O fluxo da mistura gasosa de carga para o reator de leito fixo de múltiplos tubos catalíticos de uma zona é preferivelmente do acima. O meio de troca de calor usado é apropriadamente sal fundido, preferivelmente consistindo de 60% em peso de nitrato de potássio (KNO_3) e 40% em peso de nitrito de sódio ($NaNO_2$) ou de 53% em peso de nitrato de potássio (KNO_3), 40% em peso de nitrito de sódio ($NaNO_2$) e 7% em peso de nitrato de sódio ($NaNO_3$).

Vistos sobre o reator, o sal fundido e a mistura gasosa de reação podem ser conduzidos quer em concorrente quer em contracorrente. O próprio sal fundido é preferivelmente conduzido em uma maneira sinuosa ao redor dos tubos catalíticos.

Quando o fluxo para os tubos catalíticos é do topo para o fundo, é apropriado carregar os tubos catalíticos do fundo para o topo com catalisador como segue (para fluxo do fundo para topo, a sequência de carga deve ser apropriadamente revertida):

- primeiro, em um comprimento de 40% a 80% ou a 60% do

comprimento do tubo catalítico, quer apenas catalisador quer uma mistura de catalisador e material inerte, a última, baseada em mistura, compondo uma proporção em peso de até 20% em peso (seção C);

5 - após este, em um comprimento de 20% a 50% ou a 40% do comprimento do tubo total, quer apenas catalisador quer uma mistura de catalisador e material inerte, a última, baseada em mistura, compondo uma proporção em peso de até 40% em peso (seção B); e

10 - finalmente, em um comprimento de 10% a 20% do comprimento do tubo total, um leito de material inerte (seção A) que é preferivelmente selecionado de tal modo que cause uma queda de pressão mínima.

Seção C é preferivelmente não diluída.

15 A variante de carga acima mencionada é especialmente apropriada quando os catalisadores usados são aqueles de acordo com o exemplo 3 de WO-A 04/07408, exemplo 1 de DE-A 100.46.957 ou de acordo com exemplo 3 de DE-A 100.46.957 e o material inerte é anéis de esteatita possuindo a geometria de 7 mm x 7 mm x 4 mm (diâmetro externo x altura x diâmetro interno). Com relação à temperatura do banho de sal, aplicam-se as afirmações feitas em DE-A 44.31.957.

20 Contudo, a oxidesidrogenação de n-butenos a butadieno também pode ser realizada com os catalisadores descritos em um reator de leito fixo de múltiplos tubos catalíticos de duas zonas como descrito em DE-A 199.10.506. Em ambos os casos descritos acima, a conversão de n-butenos alcançada em passagem única é normalmente $\geq 85\%$ em mol, ou $\geq 90\%$ em
25 mol ou $\geq 95\%$ em mol.

A temperatura do banho de sal dos reatores de múltiplos tubos catalíticos para a oxidesidrogenação de n-butenos a butadieno é geralmente de 300°C a 400°C. Em adição, os meios de troca de calor (preferivelmente sais fundidos são normalmente conduzidos através de reatores de leito fixo de

múltiplos tubos catalíticos em quantidades tais que a diferença entre sua temperatura de saída e sua temperatura de entrada é geralmente $\leq 5^{\circ}\text{C}$.

Também deve ser mencionado que a oxidesidrogenação pode ser realizada em uma tal maneira que uma mistura gasosa de reação que não compreende qualquer oxigênio é inicialmente passada sobre o leito catalítico. Neste caso, o oxigênio requerido para a oxidesidrogenação é proporcionado na forma de oxigênio de retículo cristalino. Em uma etapa de regeneração subsequente com um gás contendo oxigênio (por exemplo ar, ar enriquecido com oxigênio ou ar empobrecido em oxigênio), o leito catalítico é regenerado com o objetivo de por sua vez proporcionar uma mistura gasosa de reação livre de oxigênio. Em vez dos reatores de feixe de tubos, também é possível o uso de reatores trocadores de calor de placa com esfriamento por sal e/ou esfriamento evaporativo, como descrito, por exemplo, em DE-A 19.929.487 e DE-A 19.952.964, ou reatores de leito fluidizado.

Em princípio, as primeira e segunda zonas de desidrogenação no processo de acordo com a invenção também podem estar configuradas como descrito em WO-A 04007408, DE-A 19.837.517, DE-A 19.910.506, DE-A 19.910.508 e DE-A 19.837.519. Tipicamente, o aquecimento externo nas duas zonas de desidrogenação, se apropriado em sistemas de reator de multizonas, é ajustado em uma maneira per se conhecida para a carga de catalisador e a composição de mistura gasosa de reação específicas.

Neste caso, um excesso de oxigênio molecular geralmente tem um efeito vantajoso sobre a cinética da desidrogenação. Visto que, em contraste com as condições na primeira zona de desidrogenação (desidrogenação não-oxidativa), a oxidesidrogenação de n-butenos a butadieno é sujeita ao controle cinético, também é possível na segunda zona de desidrogenação (oxidesidrogenação) operar com um excesso molar de n-butenos sobre oxigênio molecular. Neste caso, os n-butenos em excesso também assumem o papel de um gás diluente.

A fonte usada para o oxigênio molecular requerido na oxidesidrogenação, que é, por exemplo, misturado com a mistura gasosa de produto (b) antes de ela ser carregada na segunda zona de desidrogenação pode ser quer oxigênio molecular puro quer oxigênio molecular diluído com gás inerte tal como CO₂, CO, gases nobres, N₂ e/ou hidrocarbonetos saturados. Apropriadamente, a fonte de oxigênio usada pelo menos para cobrir parte do requerimento por oxigênio molecular será ar.

Misturação de ar frio com mistura gasosa de produto quente (b) permite que ela seja esfriada para a temperatura requerida para a oxidesidrogenação.

Na operação de duração longa das duas zonas de desidrogenação, normalmente ocorrerá um abaixamento da qualidade catalítica (especialmente com relação à atividade e à seletividade) dos catalisadores presentes nas zonas de reação. Um modo de contra-atacar isto é regenerar o leito catalítico particular de tempos em tempos (para este fim, também é possível na zona de oxidação, por exemplo, conduzir gás residual em temperatura elevada sobre o leito catalítico do catalisador de oxidação), como descrito, por exemplo, nos documentos DE-A 10351269, DE-A 10350812 e DE-A 10350822. Também é possível aumentar a temperatura reacional durante o tempo de operação com o propósito de compensar uma atividade catalítica reduzida. Contudo, tem sido verificado de modo surpreendente como sendo vantajoso em ambas as zonas de desidrogenação o aumento da pressão de trabalho particular na fase gasosa, baseado em uma velocidade espacial horária idêntica sobre o leito catalítico particular da mistura gasosa de reação em NI/l·h, durante o tempo de operação do leito catalítico, com o objetivo de adicionalmente contra-atacar a desativação dos leitos catalíticos, como descrito, por exemplo, no pedido de patente alemã DE 102004025445 que ainda era para ser publicado na data de prioridade do presente pedido. Para este propósito, é possível montar em um ponto

adequado um dispositivo regulador de pressão (no caso mais simples um dispositivo estrangulador, por exemplo, uma válvula borboleta se não um regulador de palheta), por exemplo também diafragmas perfurados parcialmente permeáveis cujos orifícios podem ser sucessivamente parcial ou totalmente fechados. Em princípio é suficiente introduzir o dispositivo regulador de pressão em um ponto adequado no percurso de fluxo da mistura gasosa de reação por isso o aumento de pressão pode propagar nas zonas de reação como um resultado de contra-pressão. Aumentos de pressão típicos ocorrem (que podem ocorrer continuamente de acordo com a desativação, mas também descontinuamente) no curso do tempo de operação pode ser de até 300 kPa e maior.

A junção da desidrogenação catalítica não-oxidativa, preferivelmente autotérmica com a desidrogenação oxidativa dos n-butenos formados resulta na obtenção de um rendimento muito mais alto de butadieno, baseado em n-butano usado. Em adição, a desidrogenação não-oxidativa pode ser operada mais suavemente. Rendimentos de butadieno comparáveis seriam alcançáveis com uma desidrogenação exclusivamente não-oxidativa apenas às custas de seletividades distintamente mais baixas. No caso de desidrogenação exclusivamente oxidativa, são alcançadas conversões de n-butano apenas baixas.

Em adição ao butadieno e ao n-butano não convertido, a corrente gasosa de produto (c) saindo da desidrogenação oxidativa também compreende 2-buteno e vapor. Como constituintes secundários, geralmente compreende monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio, nitrogênio, metano, etano, eteno, propano e propeno, com ou sem hidrogênio e hidrocarbonetos oxigenados, conhecidos como oxigenatos. Em geral, compreende apenas proporções pequenas de 1-buteno.

Hidrocarbonetos oxigenados (oxigenatos) são, por exemplo, aldeídos inferiores, ácidos alcano-dicarboxílicos inferiores (e.g. ácido acético,

ácido fórmico e ácido propiônico) e anidrido maleico, benzaldeído, ácidos carboxílicos aromáticos e anidridos carboxílicos aromáticos (e.g. anidrido ftálico e ácido benzóico).

5 Em geral, a corrente gasosa de produto (c) saindo da desidrogenação oxidativa compreende de 1 a 50% em volume de butadieno, de 20% a 80% em volume de n-butano, de 0,5% a 40% em volume de 2-buteno, de 0% a 20% em volume de 1-buteno, de 0% a 70% em volume de vapor, de 0% a 10% em volume de hidrocarbonetos de ebulição baixa (metano, etano, eteno, propano, propeno), de 0,1% a 40% em volume de
10 hidrogênio, de 0% a 70% em volume de nitrogênio, de 0% a 10% em volume de óxidos de carbono e de 0% a 10% em volume de oxigenatos. Oxigenatos podem, por exemplo, ser furano, ácido acético, anidrido maleico, ácido fórmico e butiraldeído.

15 Em uma parte D de processo, os constituintes secundários de ebulição baixa diferentes de hidrocarbonetos C_4 (n-butano, isobutano, 1-buteno, cis-/trans-2-buteno, isobuteno, butadieno) são removidos pelo menos parcialmente, mas preferivelmente substancialmente totalmente, da corrente gasosa de produto da desidrogenação de n-butano para obter uma corrente gasosa de produto C_4 (d).

20 Em uma modalidade do processo de acordo com a invenção, na parte D do processo, água é inicialmente removida da corrente gasosa de produto (c). Água pode ser removida, por exemplo, por condensação, por esfriamento e/ou compressão da corrente gasosa de produto (c), e pode ser realizado em um ou mais estágios de esfriamento e/ou compressão.

25 Os constituintes secundários de ebulição baixa podem ser removidos da corrente gasosa de produto por processos de separação costumeiros tais como destilação, retificação, processos de membrana, absorção ou adsorção.

Para remover o hidrogênio presente na corrente gasosa de

produto (c), a mistura gasosa de produto, após ter sido esfriada se apropriado, por exemplo em um trocador de calor indireto, pode ser passada através de uma membrana, geralmente configurada como um tubo, que é permeável apenas ao hidrogênio molecular. O hidrogênio molecular assim removido
5 pode, ser requerido, ser usado pelo menos parcialmente na desidrogenação ou enviado para outra utilização, por exemplo para a geração de energia elétrica em células a combustível.

O dióxido de carbono presente na corrente gasosa de produto (c) pode ser removido por depuração de gás CO₂. A depuração de gás dióxido
10 de carbono pode preceder um estágio de combustão especial no qual monóxido de carbono é seletivamente oxidado a dióxido de carbono.

Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, a corrente gasosa (c) é comprimida em pelo menos um primeiro estágio de compressão e subseqüentemente esfriada para condensar pelo
15 menos uma corrente de condensado compreendendo água e deixa uma corrente gasosa (c') compreendendo n-butano, n-butenos, butadieno, hidrogênio e vapor, com ou sem óxidos de carbono e com ou sem gases inertes.

A compressão pode ser efetuada em um ou mais estágios. No
20 total, a compressão é efetuada de uma pressão dentro da faixa de 100 kPa a 400 kPa a uma pressão dentro da faixa de 350 kPa a 2.000 kPa. Cada estágio de compressão é seguido por um estágio de esfriamento no qual a corrente gasosa é esfriada para uma temperatura dentro da faixa de 15°C a 60°C. A corrente de condensado aquoso pode assim compreender várias correntes no
25 caso de compressão de multiestágios.

A corrente gasosa (c') geralmente consiste substancialmente de hidrocarbonetos C₄ (essencialmente n-butano, 2-buteno e butadieno), hidrogênio, dióxido de carbono e vapor. Em adição, a corrente (c') também pode compreender compostos de ebulição baixa, gases inertes (nitrogênio) e

óxidos de carbono como outros componentes secundários. A corrente de condensado aquoso consiste geralmente em uma extensão de pelo menos 50% em peso, preferivelmente em uma extensão de pelo menos 90% em peso, de água, e adicionalmente compreende, em uma extensão pequena, de compostos de ebulição baixa, hidrocarbonetos C_4 , oxigenatos e dióxido de carbono.

Compressores adequados são, por exemplo, turbocompressores e compressores de pistão incluindo compressores de pistão rotativo. Os compressores podem ser acionados, por exemplo, por um motor elétrico, um expensor ou uma turbina a vapor ou gás. Razões de compressão típicas (pressão de saída : pressão de entrada) por estágio de compressão estão, dependendo do projeto, entre 1,5 e 3,0.

O gás comprimido é esfriado com trocadores de calor que podem ser projetados, por exemplo, como trocadores de calor de feixe de tubos, espirais ou de placa. Os refrigerantes usados nos trocadores de calor são óleos transportadores de calor ou água de refrigeração. Em adição, preferência é dada ao uso de refrigeração a ar com o uso de ventiladores.

Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a invenção, os constituintes gasosos de ebulição baixa ou não condensáveis tais como hidrogênio, oxigênio, óxidos de carbono, os hidrocarbonetos de ebulição baixa (metano, etano, eteno, propano, propeno) e qualquer nitrogênio são removidos por meio de um absorvente de ebulição alta em um ciclo de absorção / dessorção para obter uma corrente gasosa de produto C_4 (d) que consiste substancialmente de hidrocarbonetos C_4 . Em geral, a corrente gasosa de produto C_4 (d) consiste em uma extensão de pelo menos 80% em volume, preferivelmente em uma extensão de pelo menos 90% em volume, com maior preferência em uma extensão de pelo menos 95% em volume, de hidrocarbonetos C_4 . Corrente (d) consiste substancialmente de n-butano, 2-butenos e butadieno.

Para este fim, em um estágio de absorção, corrente gasosa de

produto (c), após preceder a remoção de água, é contatada com um absorvente inerte e os hidrocarbonetos C_4 são absorvidos no absorvente inerte para obter absorvente carregado com hidrocarbonetos C_4 e um gás eliminado compreendendo os constituintes gasosos restantes. Em, um estágio de
5 dessorção, os hidrocarbonetos C_4 são liberados de novo do absorvente.

Absorventes inertes usados no estágio de absorção são geralmente solventes não polares de ebulição alta nos quais a mistura de hidrocarbonetos C_4 a ser removida possui uma solubilidade distintamente maior do que a dos constituintes gasosos restantes. A absorção pode ser
10 efetuada simplesmente pela passagem da corrente gasosa de produto (c) através do absorvente. Contudo, também pode ser efetuada em colunas ou em absorvedores rotativos. É possível trabalhar em concorrente, contra-corrente ou corrente cruzada. Exemplos de colunas de absorção adequadas incluem colunas de bandejas possuindo borbulhadores, bandejas perfuradas e/ou
15 centrífugas, colunas possuindo recheios estruturados, por exemplo recheios de tela metálica possuindo uma área superficial específica de 100 a 1000 m^2/m^3 tal como Mellapak® 250Y, e colunas aleatoriamente recheadas. Contudo, colunas de absorção úteis também incluem torres de pulverização e de escorrimento, absorvedores de bloco de grafite, absorvedores de superfície
20 tais como absorvedores de filme espesso e de filme fino e também colunas rotativas, depuradores de placa, depuradores de pulverização cruzada e depuradores rotativos.

Absorventes adequados são solventes orgânicos comparativamente não-polares, por exemplo C_5 - a C_{18} -alquenos alifáticos, ou
25 hidrocarbonetos aromáticos tais como as frações médias de óleo de destilação de parafina de nafta, ou éteres possuindo grupos volumosos, ou misturas destes solventes, em cada um dos quais pode ser adicionado um solvente polar tal como 1,2-difalato de dimetila. Outros absorventes adequados incluem ésteres de ácido benzóico e ácido ftálico com C_1 - C_8 -alcoóis de cadeia

linear, tais como benzoato de n-butila, benzoato de metila, benzoato de etila, ftalato de dimetila, ftalato de dietila, e também óleos transportadores de calor, tais como bifenil e difenil-éter, seus derivados de cloro e também trialquilalcanos. Um absorvente útil é uma mistura de bifenil e difenil-éter, preferivelmente na composição azeotrópica, por exemplo o Diphyl® comercialmente disponível. Frequentemente, esta mistura de solventes contém ftalato de dimetila em uma quantidade de 0,1% a 25% em peso. Outros absorventes adequados são pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos, decanos, undecanos, dodecanos, tridecanos, tetradecanos, pentadecanos, hexadecanos, heptadecanos e octadecanos, ou frações obtidas de correntes de refinaria que possuem os alcanos lineares mencionados como componentes principais. Outros absorventes adequados são butirolactona, nitrilas tais como acetonitrila, propionitrila, metóxi-propionitrila, cetonas tal como acetona, furfural, amidas alifáticas inferiores N-alkil-substituídas tais como dimetil-formamida, dietil-formamida, dimetil-acetamida, N-formil-morfolina, amidas cíclicas N-alkil-substituídas (lactamas) tais como N-alkil-pirrolidonas, especialmente N-metil-pirrolidona (NMP).

Para dessorver os hidrocarbonetos C_4 , o absorvente carregado é aquecido e/ou descomprimido para uma pressão menor. Alternativamente, dessorção também pode ser efetuada por extração ou em combinação de descompressão, aquecimento e extração em uma ou mais etapas de processo. O absorvente regenerado no estágio de dessorção é reciclado para o estágio de absorção.

Em uma variante de processo, a etapa de dessorção é realizada por descompressão e/ou aquecimento do dessorvente carregado.

Em uma variante preferida, a dessorção é realizada em dois estágios, e a dessorção é efetuada no primeiro estágio exclusivamente por descompressão e aquecimento. O absorvente que, após este primeiro estágios, ainda possui uma carga residual significativa de hidrocarbonetos C_4 é

submetido a um segundo estágio de dessorção no qual combinação de descompressão e aquecimento e extração remove os hidrocarbonetos C₄. Gases adequados para extração são vapor, ar, nitrogênio, óxidos de carbono ou gases de combustão. Quando extração com vapor, a dessorção é seguida por uma separação de fases, na qual uma fase aquosa e uma fase absorvente orgânica são obtidas. A fase aquosa pode ser evaporada de novo e a corrente usada de novo como meio de extração. O absorvente regenerado do segundo estágio de dessorção é alimentado de volta para o estágio de absorção. O gás eliminado do segundo estágio de dessorção pode ser reciclado para o primeiro ou segundo estágio de desidrogenação.

A remoção D geralmente não é inteiramente completa, de modo que, dependendo do tipo de remoção, quantidades pequenas ou até mesmo apenas traços de outros constituintes gasosos, especialmente dos hidrocarbonetos de ebulição baixa, podem estar presentes na corrente gasosa de produto C₄.

A redução de fluxo de volume ocasionada pela remoção D também descarrega as etapas de processo a jusantes.

O gás eliminado compreendendo os constituintes gasosos restantes, que também compreende oxigênio, pode ser usado, por exemplo, para regenerar o leito catalítico na primeira ou segunda zona de desidrogenação.

A corrente gasosa de produto C₄ (d) consistindo substancialmente de n-butano, 2-butenos e butadienos compreende geralmente de 20 a 80% em volume de butadieno, de 20 a 80% em volume de n-butano, de 0 a 50% em volume de 2-butenos e de 0 a 20% em volume de 1-butenos.

A corrente gasosa de produto (c) ou (d) também pode compreender quantidades pequenas de oxigênio. Quando a corrente gasosa de produto (c) ou (d) contém mais do que apenas traços diminutos de oxigênio, um estágio de processo é geralmente realizado para remover oxigênio residual

da corrente gasosa de produto (c) ou (d). O oxigênio residual pode possuir um efeito problemático na medida que ele pode atuar como um iniciador para reações de polimerização em etapas de processo a jusante. Isto é um risco especialmente no curso da remoção destilativa de butadieno (etapa E) e pode acarretar depósitos de polímeros (formação de “pipoca”) na coluna de destilação extrativa. Preferência é dada à realização de remoção de oxigênio imediatamente após a desidrogenação oxidativa. Para este fim, um estágio de combustão catalítica é geralmente realizado no qual oxigênio é reagido com o hidrogênio presente na corrente gasosa (c), (c') ou (d) na presença de um catalisador. Isto alcança uma redução no conteúdo de oxigênio para traços pequenos. Quando a remoção de oxigênio residual é realizada apenas após o estágio de absorção / dessorção, i.e., apenas em corrente gasosa (d), hidrogênio tem que ser adicionado na corrente gasosa (d).

Um catalisador adequado para a oxidação de hidrogênio compreende, suportado sobre α -alumina, de 0,01% a 0,1% em peso de platina e de 0,01% a 0,1% em peso de estanho, baseado no peso total de catalisador. Platina e estanho são usados vantajosamente em uma razão em peso de 1:4 a 1:0,2, preferivelmente em uma razão em peso de 1:2 a 1:0,5, em particular em uma razão em peso de aproximadamente 1:1. Vantajosamente, o catalisador compreende de 0,05% a 0,09% em peso de platina e de 0,05% a 0,09% em peso de estanho, baseado no peso total de catalisador. Em adição à platina e ao estanho, compostos de metal alcalino e/ou de metal alcalino-terroso podem ser apropriados serem usados em quantidades menores do que 2% em peso, em particular menores do que 0,5% em peso. Mais preferivelmente, o catalisador de alumina compreende exclusivamente platina e estanho. O suporte do catalisador de α -alumina vantajosamente possui uma área superficial BET de 0,5 a 15 m²/g, preferivelmente de 2 a 14 m²/g, em particular de 7 a 11 m²/g. O suporte usado é preferivelmente um corpo moldado. Geometrias preferidas são, por exemplo, tabletes, tabletes anulares, esferas, cilindros, extrusados em

estrela ou extrusados na forma de roda dentada possuindo diâmetros de 1 mm a 10 mm, preferivelmente de 2 mm a 6 mm. Preferência particular é dada às esferas ou aos cilindros, em particular aos cilindros.

5 Processos alternativos para remover oxigênio residual da corrente gasosa de produto (c), (c') ou (d) compreendem o contato da corrente gasosa de produto com uma mistura de óxidos de metal que compreende cobre na forma reduzida no estado de oxidação 0. Em adição, uma tal mistura geralmente também compreende óxidos de alumínio e óxidos de zinco, o conteúdo de cobre sendo tipicamente de até 10% em peso. Neste modo, é
10 possível remoção virtualmente total de oxigênio residual. Em adição, outros métodos de remoção de traços de oxigênio podem ser usados. Exemplos são a remoção por meio de peneiras moleculares, uso de membranas ou contato com uma solução de NaNO_2 .

 Em uma etapa de processo, E, a corrente gasosa de produto C_4
15 (d) é separada por meio de destilação extrativa em uma corrente (e1) consistindo substancialmente de n-butano e 2-buteno, e uma corrente valiosa de produto (e2) consistindo substancialmente de butadieno. A corrente (e1) consistindo substancialmente de n-butano e 2-buteno é reciclada pelo menos parcialmente para o primeiro estágio de desidrogenação.

20 A destilação extrativa pode ser realizada como descrito em "Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie", Volume 34 (8), páginas 343 - 346 ou "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", Volume 9, 4ª Edição 1975, páginas 1 a 18.

25 Para este fim, a corrente gasosa de produto C_4 (d) é contatada em uma zona de extração com um agente de extração, preferivelmente uma mistura de N-metil-pirrolidona (NMP) / água. A zona de extração está geralmente configurada na forma de uma coluna de lavagem que compreende bandejas, recheios aleatórios ou recheios estruturados como elementos internos. Geralmente possui de 30 a 70 pratos teóricos, de modo que ação de

separação suficientemente boa é alcançada. A coluna de lavagem preferivelmente possui uma zona de refluxo no topo da coluna. Esta zona de refluxo serve para reciclar o agente de extração presente na fase gasosa por meio de um refluxo de hidrocarboneto líquido, para o qual a fração de topo é antecipadamente condensada. À medida que hidrocarboneto líquido refluxa, buteno fresco a ser adicionado no processo pode ser usado. Temperaturas típicas no topo da coluna estão entre 30°C e 60°C. A razão em massa de agente de extração para corrente gasosa de produto C₄ (d) na alimentação da zona de extração é geralmente de 10:1 a 20:1.

10 Agentes de extração adequados são butirolactona, nitrilas tais como acetonitrila, propionitrila, metóxi-propionitrila, cetonas tal como acetona, furfural, amidas alifáticas inferiores N-alquil-substituídas tais como dimetil-formamida, dietil-formamida, dimetil-acetamida, dietil-acetamida, N-formil-morfolina, amidas cíclicas N-alquil-substituídas (lactamas) tais como
15 N-alquil-pirrolidonas, N-metil-pirrolidona (NMP). Em geral, amidas alifáticas inferiores alquil-substituídas, amidas cíclicas N-alquil-substituídas são usadas. Particularmente vantajosas são dimetil-formamida, acetonitrila, furfural e especialmente NMP.

 Contudo, também é possível usar misturas destes agentes de
20 extração com um outro, por exemplo de NMP e acetonitrila, misturas destes agentes de extração com co-solventes e/ou terc-butil-éteres, e.g. metil-terc-butil-éter, etil-terc-butil-éter, propil-terc-butil-éter, n- ou isobutil-terc-butil-éter. Particularmente adequada é NMP, preferivelmente em solução aquosa, preferivelmente com de 0% a 20% em peso de água, com maior preferência
25 de 7% a 10% em peso de água, em particular com 8,3% em peso de água.

 Na coluna de destilação extrativa, uma corrente gasosa (e1) consistindo substancialmente de n-butano e 2-butenos é obtida e é geralmente removida via o topo da coluna, e a corrente de remoção lateral é uma mistura de agente de extração e butadieno. Desta mistura, butadieno pode ser obtido

substancialmente como um produto puro. O agente de extração que também compreende butadieno e quaisquer componentes secundários (impurezas) é obtido como uma corrente de remoção de fundo. A corrente de remoção de fundo é, se apropriado após realização de outras etapas de purificação, reciclada de volta para a destilação extrativa.

Em geral, a corrente (e1) consistindo substancialmente de n-butano e 2-butenos compreende de 50% a 100% em volume de n-butano, de 0% a 50% em volume de 2-butenos e de 0% a 3% em volume de outros constituintes tais como isobutano, isobuteno, propano, propeno e hidrocarbonetos C_5+ . Corrente (e1) é reciclada pelo menos parcialmente no primeiro estágio de desidrogenação.

Por exemplo, a destilação extrativa, o isolamento do butadieno puro e a purificação do agente de extração podem ser realizados como segue: a corrente de remoção lateral da coluna de destilação extrativa, composta de agente de extração e butadieno que ainda compreende impurezas (acetileno, propino, 1,2-butadieno), é alimentada em uma coluna de lavagem que é carregada com agente de extração fresco. No topo da coluna de lavagem, é removido butadieno bruto que compreende, por exemplo, 98% em peso de butadieno. A corrente de remoção de fundo está enriquecida com acetileno e é reciclada para a destilação extrativa. O butadieno bruto pode compreender propino e 1,2-butadieno como impurezas. Para remover estas impurezas, o butadieno bruto é alimentado a uma primeira coluna de destilação de purificação e uma corrente de butadieno enriquecida em propino é removida no topo. A corrente de remoção no fundo que está substancialmente livre de propino, mas ainda compreende traços de 1,2-butadieno, é alimentada em uma segunda coluna de destilação de purificação na qual são removidas uma corrente de butadieno pura substancialmente livre de 1,2-butadieno possuindo uma pureza de, por exemplo, pelo menos 99,6% em peso como uma corrente de remoção de topo ou corrente de remoção lateral na seção de retificação da

coluna, e uma corrente de remoção de fundo enriquecida em 1,2-butadieno.

Para purificar o agente de extração, o agente de extração é parcial ou completamente descarregado da coluna de destilação extrativa como uma corrente de remoção de fundo e regenerado como segue: a solução de extração é transferida para uma zona de dessorção com pressão reduzida e/ou temperatura elevada comparada com a zona de extração, e traços de butadieno e de acetileno presentes são dessorvidos da solução de extração. A zona de dessorção pode ser projetada, por exemplo, na forma de uma coluna de lavagem que possui de 5 a 15, preferivelmente de 8 a 10, pratos teóricos e uma zona de refluxo possuindo, por exemplo, 4 pratos teóricos. Esta zona de refluxo serve para recuperar o agente de extração presente na fase gasosa por meio de refluxo de hidrocarboneto líquido, para o qual a fração de topo é antecipadamente condensada, ou por meio de adição de água. Os elementos internos proporcionados são recheios estruturados, bandejas ou recheios aleatórios. A pressão no topo da coluna é, por exemplo, 150 kPa. A temperatura no fundo da coluna é, por exemplo, de 130°C a 150°C. No fundo da coluna, um agente de extração substancialmente livre de acetileno é obtido e é reciclado para a coluna de destilação extrativa. A corrente de remoção de topo da coluna de lavagem é reciclada para o fundo da coluna de destilação extrativa. A corrente de remoção de fundo da coluna de lavagem é reciclada para o topo da coluna de destilação extrativa. Alternativamente, a zona de dessorção pode ser operada na mesma pressão que a da destilação extrativa.

A corrente valiosa de produto (e2), como é obtida, por exemplo, como a corrente de remoção de topo da segunda coluna de destilação de purificação, pode compreender até 100% em volume de butadieno.

A invenção é ilustrada em detalhe por meio do exemplo que segue.

Exemplo

Uma corrente gasosa (4) compreendendo n-butano, a citada corrente sendo obtida por combinação de uma corrente gasosa fresca (1) e uma corrente de reciclo (15), é alimentada ao primeiro estágio de desidrogenação não-oxidativa de n-butano, autotermicamente operado (BDH) (20). Para proporcionar o calor requerido para a desidrogenação endotérmica, o hidrogênio formado na desidrogenação é comburido seletivamente, para tal combustão ar é alimentado como corrente (2). Com o objetivo de contratar a carbonização do catalisador e prolongar o tempo de vida do catalisador, corrente (3) é também adicionada. Uma mistura gasosa de desidrogenação (5) é obtida, que é esfriada após deixar o estágio de desidrogenação não-oxidativa de n-butano (20) e alimentada ao segundo estágio de desidrogenação oxidativa de n-butano (ODH) (21). Uma corrente de ar (6) também é alimentada ao ODH. Para BDH e ODH, baseado em resultados experimentais, os graus de conversão e as seletividades reproduzidos na Tabela 1 foram assumidos.

Tabela 1

Estágio de reação	Conversão [%]	Seletividade [%]
Desidrogenação autotérmica (BDH)	50,9 (n-butano)	97,9 (para butanos / butadieno)
Desidrogenação oxidativa (ODH)	100,0 (1-butenos) 92,7 (2-butenos)	95,0 (para butadieno)

O gás de saída (7) de ODH é comprimido em dois estágios com esfriamento intermediário. O condensado aquoso (8) obtido nos esfriamentos intermediários é descarregado do processo. Do condensado aquoso (8), uma fase orgânica compreendendo hidrocarbonetos C_4 pode ser removida e alimentada de volta ao primeiro estágio de desidrogenação. O gás contendo butadieno (9), comprimido, é alimentado a um estágio de absorção (23) que é operado com tetradecano como o absorvente. No estágio de absorção, são obtidas uma corrente de absorvente (11) carregada com os hidrocarbonetos C_4 e uma corrente de gás inerte (10) que é descarregada do processo. Do absorvente (11) carregado, uma corrente (13) compreendendo

butadieno, n-butano e 2-butenos é removida na coluna de dessorção (24), e o absorvente (12) é recuperado. Este é extraído com ar (18) em uma coluna de extração (25) com o objetivo de remover traços de hidrocarbonetos C_4 . A corrente gasosa de remoção de topo (19) da coluna de extração (25), que
5 consiste de ar e hidrocarbonetos C_4 , é alimentada ao ODH (21). A corrente (17) do absorvente regenerado é suplementada com absorvente fresco (17a) e reciclada para o estágio de absorção (23). Corrente (13) é comprimida e alimentada a um reator (26) no qual oxigênio residual restando na corrente (13) é reagido cataliticamente com hidrogênio (13a) para dar água. A corrente
10 de hidrocarboneto C_4 substancialmente livre de oxigênio (14) é separada em um estágio de destilação extrativa (27) usando solução aquosa de N-metil-pirrolidona em uma corrente de produto contendo butadieno (16) e uma corrente de reciclo contendo n-butano (15) que é reciclada para o BDH.

Os resultados da simulação são mostrados na Tabela 2. A
15 composição das correntes (1) a (19) é relatada em partes em peso.

Tabela

Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Quantidade [kg/h]	24425	20937	1203	72269	72268	33401	135555	14428	121127
PROPANO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0063	0,0117	0,0000	0,0063	0,0037	0,0066
PROPENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
BUTANO	1,0000	0,0000	0,0000	0,6716	0,3340	0,0000	0,2261	0,0045	0,2525
ISOBUTANO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0930	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CIS-2-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0029	0,0963	0,0000	0,0026	0,0052	0,0023
TRANS-2-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0067	0,1210	0,0000	0,0058	0,0108	0,0052
1,3-BUTADIENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0176	0,0000	0,1858	0,0032	0,2076
ISOBUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ÁGUA	0,0000	0,0000	1,0000	0,0184	0,0864	0,0000	0,1047	0,9663	0,0020
TETRADECANO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0031	0,0000
1,2-BUTADIENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DÍOXIDO DE CARBONO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0040	0,0094	0,0000	0,0299	0,0029	0,0331
HIDROGÊNIO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0048	0,0000	0,0025	0,0000	0,0028
Oxigênio	0,0000	0,2329	0,0000	0,0644	0,0001	0,2329	0,0197	0,0001	0,0221
N ₂	0,0000	0,7671	0,0000	0,2257	0,2257	0,7671	0,4162	0,0003	0,4658
Temperatura [°C]	25,0	143,2	143,6	420,0	590,0	143,2	380,0	30,0	30,0
Pressão [kPa]	500	320	400	320	270	270	240	1.030	1.030

Tabela (continuação)

Corrente	10	11	12	13	13a	14	15
Quantidade [kg/h]	63626	338501	291984	46772	1	46668	25708
PROPANO	0,0053	0,0014	0,0000	0,0098	0,0000	0,0098	0,0178
PROPENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
BUTANO	0,0004	0,0905	0,0225	0,5158	0,0000	0,5167	0,9379
ISOBUTANO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CIS-2-BUTENO	0,0000	0,0008	0,0002	0,0045	0,0000	0,0045	0,0081
TRANS-2-BUTENO	0,0000	0,0019	0,0005	0,0103	0,0000	0,0103	0,0188
1,3-BUTADIENO	0,0001	0,0743	0,0145	0,4484	0,0000	0,4491	0,0000
ISOBUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ÁGUA	0,0020	0,0004	0,0000	0,0026	0,0000	0,0028	0,0050
TETRADECANO	0,0000	0,8299	0,9622	0,0018	0,0000	0,0001	0,0002
1,2-BUTADIENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DIÓXIDO DE CARBONO	0,0585	0,0009	0,0000	0,0062	0,0000	0,0062	0,0112
HIDROGÊNIO	0,0054	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Oxigênio	0,0420	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
N ₂	0,8864	0,0001	0,0000	0,0005	0,0000	0,0005	0,0010
Temperatura [°C]	28,3	53,3	122,5	86,0	25,0	201,1	120,3
Pressão [kPa]	1,030	1,030,	300	300	500	500	500

Tabela (continuação)

Corrente	16	17a	17	18	19
Quantidade [kg/h]	20960	7	280993	18895	29886
PROPANO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004
PROPENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
BUTANO	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,2179
ISOBUTANO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CIS-2-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023
TRANS-2-BUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0048
1,3-BUTADIENO	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1412
ISOBUTENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ÁGUA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
TETRADECANO	0,0000	1,0000	0,9997	0,0000	0,0014
1,2-BUTADIENO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DIÓXIDO DE CARBONO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
HIDROGÊNIO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Oxigênio	0,0000	0,0000	0,0000	0,2330	0,1471
N ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,7670	0,4848
Temperatura [°C]	120,3	30,0	69,3	120,0	70,7
Pressão [kPa]	500	1,030	280	280	280

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar butadieno a partir de n-butano, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

A) proporcionar uma corrente gasosa de alimentação (a) compreendendo n-butano;

B) introduzir a corrente gasosa de alimentação (a) compreendendo n-butano em pelo menos uma primeira zona de desidrogenação e não-oxidativamente cataliticamente desidrogenar n-butano para obter uma corrente gasosa de produto (b) compreendendo n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrogênio, constituintes menores de ebulição baixa, com ou sem óxidos de carbono e com ou sem vapor;

C) alimentar a corrente gasosa de produto (b) da desidrogenação catalítica não-oxidativa e um gás oxigenado em pelo menos uma segunda zona de desidrogenação e oxidativamente desidrogenar de n-butano, 1-buteno e 2-buteno para obter uma corrente gasosa de produto (c) compreendendo n-butano, 2-butano, butadieno, constituintes menores de ebulição baixa, óxidos de carbono e vapor, a citada corrente produto (c) possuindo um conteúdo de butadieno maior do que a corrente gasosa de produto (b);

D) remover os constituintes secundários de ebulição baixa e vapor para obter uma corrente gasosa de produto C₄ (d) substancialmente consistindo de n-butano, 2-buteno e butadieno;

E) separar a corrente gasosa de produto C₄ (d) em uma corrente (e1) consistindo substancialmente de n-butano e 2-buteno e uma corrente valiosa de produto (e2) consistindo essencialmente de butadieno por destilação extrativa;

F) retornar a corrente (e1) para a primeira zona de desidrogenação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a desidrogenação não-catalítica de n-butano é realizada autotermicamente enquanto se alimenta um gás oxigenado.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o gás oxigenado alimentado é ar.

5 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a corrente de alimentação (a) compreendendo n-butano é obtida de gás liquefeito de petróleo (GLP).

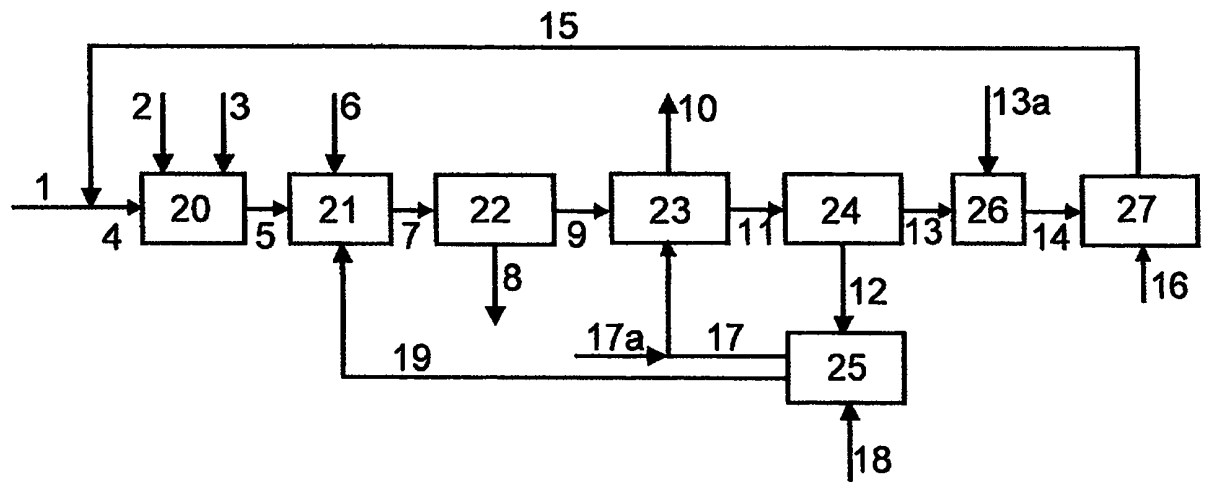
10 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a remoção de vapor na etapa D é efetuada por sua condensação por esfriamento e/ou descompressão de corrente gasosa de produto (c) em um ou mais estágios de esfriamento e/ou evaporação para obter uma corrente gasosa de produto pobre em água (c').

15 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a corrente gasosa de produto (c') é contatada na etapa D com um absorvente inerte para obter um absorvente carregado com hidrocarbonetos C_4 e um gás eliminado compreendendo os constituintes gasosos restantes, e os hidrocarbonetos C_4 são liberados de novo do absorvente em um estágio de dessorção.

20 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a destilação extrativa na etapa E é realizada com uma mistura de N-metil-pirrolidona / água como um agente de extração.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o oxigênio restante na corrente gasosa de produto (c) ou (d) após a etapa C ou a etapa D é removido.

25 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o oxigênio é removido por sua reação catalítica com hidrogênio.



RESUMO

“PROCESSO PARA PREPARAR BUTADIENO A PARTIR DE N-BUTANO”

A invenção refere-se a um processo para produzir butadieno a partir de n-butano compreendendo as seguintes etapas: A) provisão de uma corrente gasosa de alimentação (a) contendo n-butano; B) introdução da corrente gasosa de alimentação (a) contendo n-butano em pelo menos uma primeira zona de desidrogenação e a desidrogenação catalítica não-oxidativa de n-butano para obter uma corrente gasosa de produto (b) contendo n-butano, 1-buteno, 2-buteno, butadieno, hidrogênio, constituintes menores de ebulição baixa, opcionalmente óxidos de carbono e opcionalmente vapor; C) introdução da corrente gasosa de produto (b) da desidrogenação catalítica não-oxidativa e um gás contendo oxigênio em pelo menos uma segunda zona de desidrogenação e a desidrogenação oxidativa de n-butano, 1-buteno e 2-buteno para obter uma corrente gasosa de produto (c) contendo n-butano, 2-butano, butadieno, constituintes menores de ebulição baixa, óxidos de carbono e vapor, a citada corrente possuindo um conteúdo de butadieno maior do que o gás produto (b); D) isolamento dos constituintes menores de ebulição baixa e vapor para obter uma corrente gasosa de produto C₄ (d), que essencialmente consiste de n-butano, 2-buteno e butadieno; E) separação da corrente gasosa de produto C₄ (d) em uma corrente (e1), que essencialmente consiste de n-butano e 2-buteno e uma corrente de produto bruto (e2), que essencialmente consiste de butadieno, por destilação extrativa; F) retorno da corrente (e1) para a primeira zona de desidrogenação.