

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 475**

51 Int. Cl.:
C07C 41/06 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06123991 .9**
96 Fecha de presentación: **14.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1813588**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación del etil-terc. -butil-éter a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos de C4**

30 Prioridad:
28.12.2005 DE 102005062722

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

73 Titular/es:
**EVONIK OXENO GMBH
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1
45772 MARL, DE**

72 Inventor/es:
**Praefke, Jochen;
Rix, Armin;
Santiago Fernandez, Silvia;
Grömping, Matthias;
Höper, Frank;
Peters, Udo;
Leistner, Jörg;
Nierlich, Franz y
Röttger, Dirk**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 379 475 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación del etil-terc.-butil-éter a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos de C₄

El invento se refiere a la preparación del etil-terc.-butil-éter (ETBE) a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos de C₄, que contienen por lo menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos.

5 El 1-buteno, el isobuteno, los 2-butenos y sus productos derivados secuenciales se obtienen en grandes cantidades a partir de fracciones técnicas de C₄, por ejemplo de la fracción de C₄ procedente de craqueadores con vapor de agua o de unidades FCC. Estas mezclas se componen en lo esencial de butadieno, de las monoolefinas isobuteno, de 1-buteno y de ambos 2-butenos así como de los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano. A causa de las
10 pequeñas diferencias entre los puntos de ebullición de las sustancias contenidas y de sus pequeños factores de separación, un tratamiento por destilación es difícil y no rentable. La obtención de butenos lineales y de otros productos se efectúa, por lo tanto, en la mayor parte de los casos mediante una combinación de reacciones químicas y operaciones físicas de separación.

La primera etapa, que tienen en común en este caso todas las variantes de tratamiento, es con frecuencia la retirada de la mayor parte del butadieno. Si el butadieno puede ser bien comercializado o existe un consumo propio, éste es
15 separado usualmente mediante extracción o destilación extractiva. En el otro caso, es hidrogenado selectivamente, hasta dejar una concentración residual de aproximadamente 2.000 ppm (partes por millón) en masa, para formar butenos lineales. Queda atrás en ambos casos una mezcla de hidrocarburos (el denominado material Refinado I o el material craqueado de C₄ hidrogenado), que, junto a los hidrocarburos saturados n-butano e isobutano, contiene las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos (cis y trans).

20 A partir de esta mezcla se puede obtener, por reacción del isobuteno contenido con un alcohol, el correspondiente alquil-terc.-butil-éter (ATBE), en particular el etil-terc.-butil-éter (ETBE) y el metil-terc.-butil-éter (MTBE). Después de la reacción del isobuteno y de la separación del alquil-terc.-butil-éter, queda una mezcla de hidrocarburos (material Refinado II), que contiene los butenos lineales y los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano. Esta mezcla se puede separar adicionalmente por destilación, por ejemplo en isobutano y 1-buteno y una mezcla de ambos 2-
25 butenos y n-butano. A partir de la fracción que contiene 1-buteno, se puede obtener en etapas adicionales de destilación, con una alta pureza, el 1-buteno, que contiene todavía solamente pequeñas cantidades de isobuteno. Esto es necesario, puesto que el 1-buteno se emplea en gran medida como un comonomero en la polimerización de etileno, donde son indeseadas las impurezas de isobuteno. Unas especificaciones típicas del 1-buteno restringen por lo tanto el contenido de isobuteno en el 1-buteno hasta por debajo de 2.000 ppm. Los procedimientos para la
30 preparación del ATBE a partir de fracciones de hidrocarburos de C₄ que contienen isobuteno presentan, por lo tanto, una alta rentabilidad, en particular cuando la preparación del ATBE se consigue sin grandes pérdidas de n-butenos.

Para la reacción del isobuteno con unos alcoholes, por ejemplo metanol o etanol, para formar los correspondientes éteres butílicos terciarios, se desarrollaron diversas variantes técnicas de procesos. La técnica de la destilación reactiva se ha manifestado en tal caso como especialmente útil para la consecución de altos grados de conversión
35 del isobuteno.

El procedimiento más importante técnicamente es la reacción del isobuteno con metanol para formar el metil-terc-butil-éter (MTBE), que encuentra una gran utilización principalmente como un aditivo para combustibles. Como consecuencia de la disponibilidad cada vez mayor del etanol a partir de materias primas renovables, aumenta también la demanda de ETBE como aditivo para combustibles.

40 En el documento de patente europea EP 0 048 893 se expone un procedimiento para la preparación simultánea de oligómeros de isobuteno y del alquil-terc.-butil-éter (ATBE) a partir de fracciones de C₄ en un reactor. Como catalizador se emplea una resina intercambiadora de iones de carácter ácido, que parcialmente está cubierta con metales de los grupos secundarios séptimo y octavo del Sistema Periódico de los Elementos en forma elemental (etapa de oxidación 0). Los productos y los hidrocarburos de C₄ que no han reaccionado son separados por
45 destilación. En el caso de este procedimiento se pierde por oligomerización aproximadamente un 8 % de los butenos lineales. La pérdida de 1-buteno está situada en un 7 %. La desventaja principal de este procedimiento consiste, sin embargo, en que no se consigue ninguna conversión completa del isobuteno, de manera tal que el contenido de isobuteno en la fracción separada de hidrocarburos de C₄ es demasiado alta como para obtener a partir de ella un 1-buteno ajustado a las especificaciones.

50 En el documento de patente alemana DE 25 21 964 se describe un procedimiento para la preparación de alquil-terc.-butil-éteres, en el que, en una primera etapa, se hace reaccionar el isobuteno con un alcohol, el resultante éter se separa con respecto de la mezcla de productos de la primera etapa y el resto remanente de la mezcla de productos se conduce a una segunda etapa de reacción, en la cual el isobuteno remanente se hace reaccionar de nuevo con un alcohol.

A partir del documento de patente de los EE.UU. US 4.797.133 se describe un procedimiento en el cual, en una primera zona de reacción, la corriente de hidrocarburos de partida es empobrecida en isobuteno p.ej. por reacción para formar el metil-terc.-butil-éter (MTBE) y por separación del éter resultante, y el resto remanente de la corriente de hidrocarburos de partida se aporta a una etapa de eterificación, en la cual se convierte químicamente el isobuteno restante.

En el documento EP 0 071 032 se describe asimismo un procedimiento de dos etapas para la preparación del ETBE, en el cual, entre las etapas primera y segunda, el ETBE formado en la primera etapa es separado a partir de la mezcla de reacción.

Un procedimiento adicional de dos etapas para la preparación de alquil-éteres es conocido a partir del documento US-A-4 161 496. En este caso, en una primera etapa, se eterifica en primer lugar una parte del isobuteno contenido en las mezclas de C₄, a continuación el éter se separa con respecto de la restante mezcla de hidrocarburos y esta última se libera, en una segunda etapa, del isobuteno restante.

Son desventajosas en todos estos procedimientos las grandes cantidades que se deben conducir en la segunda etapa de reacción. Por lo tanto, subsiste la misión de poner a disposición un procedimiento mejorado para la preparación del ETBE como un aditivo para combustibles.

Descripción del invento

Sorprendentemente, se encontró por fin que el ETBE procedente de una mezcla técnica de hidrocarburos de C₄, que contiene por lo menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, se puede preparar con alto rendimiento y con más pequeño gasto, cuando en el caso de la reacción en dos etapas del isobuteno con etanol para formar el ETBE, después de la primera etapa, tras la separación del ETBE preparado, la remanente corriente de hidrocarburos se separa primeramente por destilación en una fracción que contiene por lo menos 2-butenos y n-butano y en una fracción que contiene 1-buteno, isobuteno y eventualmente isobutano, siendo conducida esta última luego a la segunda etapa de eterificación.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación del etil-terc.-butil-éter (ETBE) a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos de C₄ I, que contienen por lo menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, el cual está caracterizado por las etapas de procedimiento siguientes.

- a) reacción de partes del isobuteno, contenido en la mezcla técnica, con etanol en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar ETBE,
- b) separación de los hidrocarburos de C₄ III que no han reaccionado, procedentes de la fracción de descarga de la etapa a), por procedimientos térmicos de separación mediando obtención de una fracción II que contiene ETBE,
- c) separación por destilación de los hidrocarburos de C₄ III en una fracción IV, que contiene por lo menos 1-buteno e isobuteno, y en una fracción V casi exenta de isobuteno, que contiene por lo menos 2-butenos y n-butano,
- d) reacción renovada del isobuteno contenido en la fracción IV con etanol VI en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar ETBE,
- e) separación de los hidrocarburos de C₄ VIII que no han reaccionado a partir de la fracción de descarga de la etapa d) mediando obtención de una fracción VII que contiene ETBE, siendo tratada la fracción de hidrocarburos de C₄ VIII, obtenida en la etapa e), por destilación en una o varias columnas de destilación, para formar un 1-buteno, que tiene un contenido de isobuteno menor que 2.000 ppm en peso.

La ventaja especial del procedimiento conforme al invento consiste en que, por medio de la separación adicional de los 2-butenos y n-butanos a partir de la mezcla de reacción en la etapa c), se debe conducir una pequeña corriente volumétrica a través de la etapa d) del procedimiento, por lo cual el o los reactores existentes en la etapa d) del procedimiento pueden ser estructurados con un tamaño relativamente pequeño, o en el caso de presentarse un tamaño igual, se pueden conseguir unos grados de conversión mayores en comparación con los procedimientos habituales. Una ventaja adicional de la separación de los 2-butenos y n-butanos en la etapa c), consiste en que la concentración inicial del isobuteno en la etapa d) es correspondientemente más alta, lo cual simplifica la conversión química del isobuteno en la etapa d) del procedimiento.

Una ventaja adicional del procedimiento conforme al invento consiste en que, mediante la corriente volumétrica disminuida en las etapas d) y e), se debe de emplear en la etapa e) una cantidad manifiestamente más pequeña de energía, p.ej. en forma de calor.

Por medio de la posibilidad de poder emplear un bioetanol, se aprovecha además una atractiva fuente de materias primas para la preparación del ETBE, que puede reemplazar al MTBE que se basa en materias primas fósiles.

Seguidamente se describe a modo de ejemplo el procedimiento conforme al invento.

Etapa a) del procedimiento

De manera preferida, la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el grado de conversión del isobuteno en la etapa a) del procedimiento es mayor que un 50 %, de manera preferida mayor que un 70 %, de manera más preferida mayor que un 80 %, de manera especialmente preferida mayor que un 90 % y de manera muy especialmente preferida mayor que un 95 %. La magnitud del grado de conversión del isobuteno se puede regular p.ej. mediante el número de los reactores utilizados en la etapa a) o por elección de apropiadas condiciones de reacción, que un experto en la especialidad puede determinar fácilmente mediante experimentos previos sencillos.

La eterificación del isobuteno se lleva a cabo como una reacción catalizada en condiciones ácidas. Como etanol se puede utilizar un etanol muy puro, un etanol puro o un etanol que contiene pequeñas cantidades de impurezas. De manera preferida, la pureza del etanol empleado, indicada en % en masa de etanol, es mayor que un 90 %, de manera especialmente preferida mayor que un 95 % y de manera muy especialmente preferida mayor o igual que un 99 %. Un etanol, que tiene una pureza mayor o igual que un 99 % en masa, puede ser p.ej. un bioetanol. El contenido de agua está situado de manera preferida por debajo de 3 % en masa, de manera especialmente preferida por debajo de 1 % en masa, y de manera muy especialmente preferida por debajo de 0,5 % en masa. El alcohol empleado de partida puede ser secado mediante destilación del azeótropo y/o por procedimientos con membranas.

De manera especialmente preferida, como etanol se emplea un etanol desnaturalizado. De manera muy especialmente preferida, como etanol se emplea un etanol, que como agente de desnaturalización contiene ETBE, de manera preferida en una concentración de 0 a 5 % en masa, de manera más preferida de 0,005 a 1 % en masa, de manera especialmente preferida de 0,05 a 1 % en masa y de manera muy especialmente preferida de 0,01 a 0,2 % en masa. En Alemania se emplea de manera especialmente preferida un etanol, que contiene por lo menos de 0,1 a 1 % en masa de un agente de desnaturalización.

Para la reacción del isobuteno con alcoholes, en particular con metanol, para formar el metil-terc.-butil-éter, se desarrollaron diversas variantes de procedimiento (compárense: la obra Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, [Enciclopedia de Ullmann de química industrial], Versión Online, de 2004, Wiley & Sons, palabra clave metil terc.-butil éter, y la bibliografía allí mencionada; y la cita de Obenaus, Fritz; Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie [Petróleo y carbón, gas natural, petroquímica] (1980), 33(6), 271 hasta 275; y los documentos DE 26 29 769 y DE 28 53 769). En principio, todos los procedimientos destinados a la reacción del isobuteno con alcoholes son apropiados en el marco de este invento como etapa a) del procedimiento. Se prefieren unos procedimientos, en los cuales la reacción se efectúa en fase líquida en presencia de una resina intercambiadora de iones de carácter ácido.

Como reactores, en los cuales el etanol se hace reaccionar con el isobuteno hasta llegar cerca del equilibrio termodinámico, se pueden emplear habituales reactores de lecho sólido (reactores de haces de tubos, reactores de lecho sólido adiabáticos, reactores de circulación en circuito, etc.). Ellos se pueden hacer funcionar con o sin conducción de retorno parcial, pudiendo la corriente de conducción de retorno eventualmente ser enfriada.

En una forma preferida de realización, la reacción del isobuteno se lleva a cabo en por lo menos dos etapas, siendo hecha funcionar la primera etapa como reactor de lecho sólido adiabático con conducción de retorno (reactor de bucle) y las siguientes etapas como etapas de lecho sólido sin conducción de retorno y/o como una destilación reactiva. La relación de la cantidad retornada a la fracción de afluencia de nueva aportación (hidrocarburos de C₄ y etanol) está situada de manera preferida en 0,5 hasta 20 t/t, de manera especialmente preferida en 1 hasta 5 t/t y de manera muy especialmente preferida en 2 hasta 3 t/t. Los reactores se pueden hacer funcionar a unas temperaturas que son de manera preferida de 10 a 160 °C, de manera más preferida de 30 a 110 °C. La presión en las etapas de lecho sólido es de manera preferida de 5 a 50 bares_{absolutos} (bara), de manera preferida de 7,5 a 20 bara y de manera especialmente preferida de 8 a 13 bara. El reactor de circulación en circuito tiene de manera preferida una temperatura de entrada de 35 a 50 °C y una temperatura de salida de 50 a 70 °C y se hace funcionar de manera preferida a 10 hasta 13 bara. Puesto que el equilibrio termodinámico entre la mezcla de etanol e isobuteno y el éter a una muy baja temperatura está situado predominantemente por el lado del éter, es preferido, en el caso del empleo de varios reactores, hacer funcionar el primero de los reactores a una temperatura más alta (con una alta velocidad de reacción) que los siguientes (con aprovechamiento de la situación del equilibrio). De manera especialmente preferida, en la etapa a) del procedimiento se emplea un sistema de reactores, que tiene tres reactores conectados en serie, de los cuales el primer reactor se hace funcionar como reactor de bucle y los dos siguientes reactores se hacen funcionar en paso directo. Puede ser ventajoso que en la etapa a) del procedimiento estén presentes de manera preferida dos de estos sistemas de reactores, de manera tal que en el caso de trabajos de reparación, tales como p.ej. para el cambio del catalizador, en un reactor de uno de los sistemas de reactores, la etapa a) del procedimiento se puede llevar a cabo ulteriormente en el otro sistema de reactores sin interrupción del proceso (no obstante, mediando división en dos partes del caudal de paso). En el caso de la utilización de unos sistemas de reactores a base de tres reactores, los reactores se hacen funcionar de manera preferida a una temperatura de 30 a 80 °C, de manera más preferida de 40 a 75 °C, y a una presión de 5 a 20 bara, de manera más preferida de 7 a 15 bara, disminuyendo la temperatura en los reactores preferiblemente desde el primer reactor al último. Los reactores

situados detrás del reactor de circulación en circuito tienen de manera preferida una temperatura de entrada de 30 a 50 °C y una temperatura de salida de 35 a 45 °C y se hacen funcionar de manera preferida asimismo a 8 hasta 13 bara.

5 La relación molar del etanol al isobuteno es, en la etapa a) del procedimiento conforme al invento, de 5 por 1 hasta 0,9 por 1, de manera preferida de 2 por 1 hasta 1 por 1 y de manera especialmente preferida de 1,2 por 1 hasta 1 por 1. Puesto que en la etapa a) del procedimiento se puede aceptar un grado de conversión del isobuteno más pequeño en comparación con la etapa d) del procedimiento, puede ser ventajoso un menor exceso de etanol.

10 En una forma preferida de realización, la reacción por adición del etanol con el isobuteno se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter ácido, de tal manera que por lo menos un escalón de reacción se lleva a cabo como destilación reactiva. De manera especialmente preferida, la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa a) se lleva a cabo en por lo menos dos escalones de reacción, llevándose a cabo de manera preferida como una destilación reactiva por lo menos un, de manera especialmente preferida el último escalón de reacción. En el/los reactor(es) de lecho sólido se prepara en este caso en primer lugar, en presencia de un catalizador de carácter ácido, a partir de la mezcla técnica de hidrocarburos I que contiene isobuteno y del etanol, una mezcla de reacción que está situada en la proximidad del equilibrio termodinámico en lo que se refiere a sus concentraciones de isobuteno, etanol y ETBE. El grado de conversión del isobuteno es en tal caso de manera preferida de más que un 90 %. Esta mezcla es alimentada en el siguiente/último escalón de reacción dentro de la columna de destilación reactiva, donde una parte adicional del isobuteno se convierte químicamente en el éter. De manera especialmente preferida, la realización de la etapa a) del procedimiento se efectúa en un sistema de reactores, que tiene tres reactores conectados en serie, de manera preferida reactores de lecho sólido, de los cuales el primero se hace funcionar de manera preferida en un modo de funcionamiento de bucle y los dos siguientes reactores se hacen funcionar en paso continuo, y una destilación reactiva, siendo conducida la fracción de descarga desde el reactor del último de los reactores conectados en serie en la destilación reactiva.

25 La reacción del isobuteno con etanol para formar el correspondiente éter butílico terciario se efectúa en la destilación reactiva, en dependencia de la presión, de manera preferida en el intervalo de temperaturas de 40 a 140 °C, de manera más preferida de 60 a 90 °C, de manera especialmente preferida de 65 a 85 °C (temperatura en la zona de la columna, en la que se encuentra el catalizador. La temperatura de la parte inferior de la columna puede estar situada manifiestamente más alta). La columna de destilación reactiva se hace funcionar de manera preferida a unas presiones, medidas en la parte superior de la columna, de 3 bara a 15 bara, de manera preferida de 7 bara a 13 bara, en particular de 8 bara a 11 bara.

35 Si la etapa a) del procedimiento conforme al invento tiene una destilación reactiva, entonces, tal como se describe en el documento DE 101 02 082 para el MTBE, la mezcla de hidrocarburos de C₄ que contiene isobuteno se alimenta en común con el etanol en el primero de los reactores previos. En este caso, el etanol se emplea de manera preferida en un exceso. En los reactores previos resulta una mezcla, en la que el isobuteno, el etanol y el ETBE están en equilibrio o casi en equilibrio. Esta mezcla de reacción es introducida en la columna de destilación reactiva.

40 En la fracción de afluencia de la columna de destilación reactiva puede estar contenida más cantidad de etanol que la que se consume para la conversión química total del isobuteno todavía presente. El exceso de etanol debería sin embargo ser dimensionado de tal manera que esté presente una cantidad suficiente de etanol para el azeótropo a base de etanol o de hidrocarburos de C₄, que se forma

La afluencia en la columna de destilación reactiva se efectúa de manera preferida por debajo del empaquetamiento reactivo, de manera más preferida de 3 hasta 13, de manera especialmente preferida de 4 hasta 10 etapas teóricas de separación por debajo del empaquetamiento reactivo.

45 Opcionalmente, cuando el contenido de etanol en la fracción de afluencia a la columna en la columna de destilación reactiva está situado por debajo del valor admisible como máximo, se puede añadir a la mezcla una cantidad adicional de etanol. Además de esto, en la parte superior de la columna de destilación reactiva, por encima de la parte de afluencia a la columna y por debajo de un distribuidor de líquido o en un distribuidor de líquido situado por encima o en la región de la zona reactiva, de manera preferida en la región de la zona reactiva, puede efectuarse una alimentación de etanol a través de una disposición separada. Una alimentación adicional de etanol puede efectuarse p.ej. en la parte de reflujo de la columna o directamente en los empaquetamientos reactivos. La adición de una cantidad adicional de etanol debería de ser dimensionada de tal manera que en los empaquetamientos de la zona reactiva el contenido de etanol en la fase líquida sea de manera preferida mayor o igual que 1,5 % en masa, de manera más preferida mayor o igual que 2 % en masa y de manera especialmente preferida de 2 a 3 % en masa. Por medio de la adición de etanol en la zona de reacción se asegura que a pesar de la reacción de desahogo esté a disposición suficiente cantidad de etanol como producto de partida (educto).

De manera preferida, la columna de destilación reactiva tiene por encima del empaquetamiento de catalizador una región de separación puramente por destilación, de manera especialmente preferida con 5 hasta 20, en particular

5 con 7 hasta 10 etapas teóricas de separación. La zona de catalizador se puede estimar con un efecto de 1 hasta 5 etapas teóricas de separación por metro de altura del empaquetamiento. La zona de separación situada por debajo del catalizador puede comprender de manera preferida de 12 hasta 36, en particular de 20 hasta 30 etapas teóricas de separación. La altura de la zona de catalizador y de la zona reactiva se puede determinar, dependiendo del deseado grado de conversión del isobuteno, mediante sencillos ensayos previos. La cantidad de catalizador se escoge de manera preferida tan grande que se alcance un grado de conversión del isobuteno de 30 a 98 %, de manera preferida de 50 a 95 % y de manera especialmente preferida de 75 a 90 %, referido al contenido de isobuteno en la fracción de afluencia a la destilación reactiva.

10 La carga hidráulica en el empaquetamiento catalítico de la columna es de manera preferida de 10 % a 110 %, de manera más preferida de 20 % a 90 % y de manera especialmente preferida de 35 a 75 % de su carga en el punto de inundación. Como carga hidráulica de una columna de destilación se entiende la uniforme sollicitación técnica dinámica de la sección transversal de la columna por la corriente másica de vapor ascendente y por la corriente másica de líquido conducido de retorno. El límite superior de la carga caracteriza a la carga máxima mediante un vapor y un líquido conducido de retorno, por encima de la cual el efecto de separación disminuye como consecuencia del arrastre o del estancamiento del líquido conducido de retorno por la corriente de vapor ascendente. El límite inferior de carga caracteriza a la carga mínima, por debajo de la cual el efecto de separación disminuye o se desmorona como consecuencia de una circulación irregular o de un funcionamiento en vacío de la columna - p.ej. de los platos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik" [Operaciones básicas de técnica química de procesos], página 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie). En el punto de inundación, las tensiones de empuje transmitidas por el gas al líquido son tan grandes que la cantidad total de líquido es arrastrada en forma de gotas con el gas o porque se llega a una inversión de fases en la columna (J. Mackowiak, "Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme" [Dinámica de fluidos de columnas con modernos cuerpos de relleno y empaquetamientos para sistemas de gas/líquido], editorial Otto Salle 1991).

25 La columna de destilación reactiva se hace funcionar de manera preferida con unas relaciones de reflujo menores que 1,5, en particular las que son mayores que 0,6 y menores que 1,2, de manera preferida mayores que 0,7 y menores que 1,1.

30 Dentro del concepto genérico de la destilación reactiva entran todas las medidas técnicas de procesos, en las cuales se llevan a cabo simultáneamente una destilación y una reacción. En los reactores descritos, esto se consigue mediante una forma de realización especial de los empaquetamientos en una columna. Sin embargo, en el procedimiento conforme al invento es también posible separar estas zonas en el espacio, sin prescindir de las ventajas de una destilación reactiva.

35 En una variante de procedimiento, la columna de destilación reactiva puede estar estructurada como una columna de destilación con uno o varios reactores situados en el exterior, que contienen el catalizador y se hacen funcionar en la corriente secundaria derivada, los denominados reactores laterales.

El producto de cabezas de la columna de destilación reactiva contiene en lo esencial una mezcla de hidrocarburos de C₄ y etanol.

40 Como catalizador se emplea de manera preferida, tanto en las etapas de lecho sólido como también en una columna de destilación reactiva eventualmente presente, una sustancia sólida, que no es soluble ni en la mezcla de sustancias de partida empleadas ni en la mezcla de productos, con unos centros ácidos junto a su superficie. El catalizador no debería entregar a la mezcla de productos en las condiciones de reacción sustancias ácidas de ningún tipo, puesto que esto puede conducir a pérdidas de rendimiento.

45 La actividad de los catalizadores se escoge preferiblemente de tal manera que ellos, en las condiciones de reacción, catalicen la reacción por adición del etanol con el isobuteno, pero apenas catalicen la reacción por adición con butenos lineales. Además, los catalizadores, en lo posible, no deberían de catalizar o deberían de catalizar solamente poco la oligomerización de butenos lineales y la formación de dialquil-éteres a partir de dos moléculas del etanol empleado. En atención a obtener un alto rendimiento de 1-buteno, la actividad para la isomerización de 1-buteno para formar 2-buteno, debería ser preferiblemente pequeña.

50 Como catalizadores sólidos se pueden utilizar, por ejemplo, zeolitas, bentonitas activadas por ácidos y/o tierras arcillosas, óxidos de zirconio sulfonados, montmorillonitas o resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido.

55 Un conjunto de catalizadores de carácter ácido empleados, que se prefiere en el procedimiento conforme al invento en la etapa a) del procedimiento, lo constituyen unas resinas intercambiadoras de iones sólidas, en particular las que tienen grupos de ácidos sulfónicos. Unas apropiadas resinas intercambiadoras de iones son, por ejemplo, las que se preparan por sulfonación de materiales condensados de fenol y aldehído o de cooligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la producción de los cooligómeros son: estireno, vinil-

tolueno, vinil-naftaleno, vinil-etil-benceno, metil-estireno, vinil-cloro-benceno, vinil-xileno y divinil-benceno. En particular, los cooligómeros, que resultan por reacción de reacción de estireno con divinil-benceno, se utilizan como compuesto precursor para la producción de resinas intercambiadoras de iones con grupos de ácidos sulfónicos. Las resinas se pueden producir en forma de gel, en forma macroporosa o en forma de esponja.

- 5 Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, la porosidad, la estabilidad, el hinchamiento o respectivamente la contracción y la capacidad de intercambio, se pueden hacer variar mediante el proceso de preparación.

En el procedimiento conforme al invento, las resinas intercambiadoras de iones se pueden emplear en su forma H. Unas resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno y divinil-benceno se venden, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611, K2621 y OC 1501.

15 El volumen de poros es de manera preferida de 0,3 a 0,9 ml/g, en particular de 0,5 a 0,9 ml/g. El tamaño de granos de la resina es de manera preferida de 0,3 a 1,5 mm, en particular de 0,5 mm a 1,0 mm. La distribución de los tamaños de granos se puede escoger más estrecha o más amplia. Así, por ejemplo, se pueden emplear resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy uniforme (resinas monodispersas). La capacidad de la resina intercambiadora de iones es, referida a la forma suministrada, de manera preferida de 0,7 a 2,0 eq/l, en particular de 1,1 a 2,0 eq/l o respectivamente de manera preferida de 0,5 a 5,5 mol/kg, en particular de 0,8 a 5,5 mol/kg. (Los datos acerca de la capacidad en mol/kg se refieren a la resina intercambiadora de iones secada en cada caso, p.ej. a 105 °C, hasta la constancia de peso en la corriente de nitrógeno caliente).

20 En la parte de reacción de una destilación reactiva presente eventualmente en la etapa a) del procedimiento, se pueden emplear los mismos catalizadores, que se emplean en los reactores sencillos. En la columna de destilación reactiva, el catalizador puede o bien estar integrado en el empaquetamiento, por ejemplo de KataMax® (como se ha descrito en el documento EP 0 428 265) o de KataPak® (como se ha descrito en los documentos EP 0 396 650 o en el documento de modelo de utilidad alemán DE 298 07 007.3 U1) o puede ser aplicado por polimerización sobre cuerpos moldeados (como se ha descrito en el documento US 5 244 929).

Etapa b) del procedimiento

La separación de los hidrocarburos de C₄ III que no han reaccionado, procedentes de la fracción de descarga de la etapa a), en la etapa b), se efectúa mediante procedimiento térmicos de separación, por ejemplo mediante destilaciones o fraccionamientos. Si la etapa a) del procedimiento contiene una destilación reactiva, entonces la etapa b) del procedimiento puede tener lugar parcial o totalmente ya al efectuar la realización de la destilación reactiva y puede eventualmente suprimirse una etapa b) separada.

35 La etapa b) del procedimiento se puede llevar a cabo de manera preferida en una columna de destilación. De manera preferida, la columna de destilación tiene un número de etapas teóricas de separación de 25 a 50, de manera más preferida de 30 a 40. La afluencia a esta columna se efectúa de manera preferida en la región de las etapas teóricas de separación 10^a hasta 15^a (desde arriba). La destilación en la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una presión de 3 a 10, de manera preferida de 4 a 7 bara, a una temperatura preferida de la parte superior de la columna de 30 a 70 °C, de manera especialmente preferida de 45 a 60 °C y a una temperatura preferida de la parte inferior de la columna de 105 a 125 °C, de manera especialmente preferida de 110 a 120 °C.

40 El procedimiento de separación térmica se lleva a cabo de manera preferida de tal manera que como producto de colas se obtiene una fracción que contiene en lo esencial ETBE y como producto de cabezas se obtiene una fracción que contiene en lo esencial hidrocarburos de C₄ que no han reaccionado así como etanol. Si los oligómeros de buteno se separan antes de la reacción con etanol, el producto de colas de la columna de destilación reactiva se compone de manera preferida de ETBE.

45 El producto de cabezas de la etapa b) del procedimiento, por lo tanto el producto de cabezas de la destilación reactiva o de la separación térmica, se puede aportar directamente a una separación adicional según la etapa c) del procedimiento, o sino se puede tratar en primer lugar en uno o varios escalones de tratamiento.

Etapa f) del procedimiento

50 Puede ser ventajoso que el procedimiento conforme al invento tenga, entre las etapas b) y c) del procedimiento, otra etapa adicional f) del procedimiento, en la cual, a partir del producto de cabezas de la etapa b) del procedimiento, por lo tanto el producto de cabezas procedente de la destilación reactiva o procedente de la separación térmica, que contiene en lo esencial hidrocarburos de C₄ que no han reaccionado y etanol, en primer lugar el etanol se separa por completo o casi por completo con respecto de los hidrocarburos de C₄ que no han reaccionado.

De manera preferida, el producto de cabezas procedente de la etapa b) del procedimiento, que se obtiene en la parte superior de la columna de destilación o de la columna de destilación reactiva, se transfiere a una columna de extracción, en la que se alimenta en contracorriente un agente de extracción, tal como p.ej. agua, a través de una parte de afluencia que se encuentra junto a la parte superior de la columna. El agente de extracción se puede sacar a través de la parte de salida situada junto a la parte inferior de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción la corriente de hidrocarburos III que no han reaccionado en las etapas a) y eventualmente b). Este producto se puede alimentar a la etapa c) del procedimiento.

La etapa f) del procedimiento se puede llevar a cabo de manera preferida en una columna de extracción. De manera preferida, la columna de extracción tiene de 5 a 20, de manera preferida de 10 a 15 etapas teóricas de separación. La extracción en la etapa f) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una presión de 5 a 12, de manera preferida de 7 a 10 bara. La extracción en la etapa f) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 30 a 60 °C y de manera preferida de 35 a 45 °C. La relación del agente de extracción, de manera preferida agua, al producto de cabezas procedente de la etapa b) o respectivamente a) del procedimiento, es de manera preferida de 0,05 a 0,5, de manera más preferida de 0,1 a 0,25 y de manera especialmente preferida de 0,15 a 0,2.

El agente de extracción enriquecido con etanol, que resulta en la parte inferior de la columna de extracción, puede ser separado por destilación y el etanol obtenido de esta manera, cuando se había empleado agua como agente de extracción, eventualmente después de una separación, puede ser aportado de nuevo al proceso como sustancia de partida en las etapas a) o d).

Etapa c) del procedimiento

Después de la separación del ETBE y eventualmente después de haber separado el etanol que no ha reaccionado, la corriente de hidrocarburos, obtenida a partir de la etapa b) o f), es separada por destilación en la etapa c). La separación por destilación se lleva a cabo de tal manera que una fracción IV (fracción de cabezas) que contiene por lo menos el 1-buteno y el isobuteno y una fracción V (fracción de colas) casi exenta de isobuteno, que contiene de manera preferida menos que 5 % en masa, de manera más preferida menos que 1 % en masa y de manera especialmente preferida menos que 0,1 % en masa de isobuteno, que contiene por lo menos los 2-butenos y el n-butano. La fracción V contiene por lo menos 95 % en masa, de manera preferida por lo menos 99 % en masa, de manera especialmente preferida por lo menos 99,8 % en masa de los 2-butenos contenidos originalmente en la corriente de hidrocarburos que se ha obtenido como producto de la etapa c). De manera preferida, la fracción IV contiene menos que 1 % en masa, de manera especialmente preferida menos que 0,2 % en masa, de n-butano. La separación por destilación se puede llevar a cabo en unos equipos empleados usualmente para la separación de tales mezclas de hidrocarburos. Tales equipos pueden ser p.ej. columnas de destilación o de fraccionamiento.

La fracción V se puede emplear como agente de alquilación. En particular, ella se puede emplear como sustancia de partida para la preparación de oligómeros de n-buteno tales como p.ej. di-n-buteno o tributeno. Un procedimiento de oligomerización, en el que se puede emplear la fracción V, es p.ej. el procedimiento OCTOL de la entidad OXENO Olefinchemie GmbH, tal como se ha descrito en el documento DE 196 29 906 o EP 0 395 857.

De manera preferida, la separación se lleva a cabo en una columna superfraccionadora. La afluencia a esta columna se efectúa de manera preferida en la mitad inferior, de manera más preferida en el tercio inferior de la columna. A causa de la estrecha situación de los puntos de ebullición de la mezcla que se ha de separar, la destilación se lleva a cabo de manera preferida en una columna que tiene de manera preferida más que 100, de manera más preferida más que 125, de manera especialmente preferida 150 o más etapas teóricas de separación y que de manera muy especialmente preferida se lleva a cabo con 150 a 200 etapas de separación. La relación de reflujo (de la cantidad de la fracción de reflujo a la cantidad retirada de material destilado) es, dependiendo del número de etapas realizado y de la presión de funcionamiento, de manera preferida menor o igual que 20, de manera más preferida menor o igual que 14, de manera especialmente preferida menor o igual que 11 y de manera muy especialmente preferida de 8 a 11. La condensación se puede llevar a cabo frente a agua de refrigeración o aire. El recipiente para el material destilado se estructura de manera preferida como separador de líquido-líquido. De esta manera, el agua contenida eventualmente en la corriente de afluencia se puede separar como segunda fase en el recipiente para el material destilado y se puede obtener un producto de colas técnicamente exento de agua.

La separación de acuerdo con la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una presión de 4 a 10 bara, de manera más preferida a una presión de 5 a 7 bara. La temperatura, a la que se lleva a cabo la separación, es de manera preferida de 35 a 65 °C, de manera más preferida de 40 a 50 °C.

Para el calentamiento del evaporador de la columna se puede emplear un medio portador de calor usual, tal como p.ej. un vapor o agua caliente, así como de manera preferida un calor perdido procedente de otros procesos. En el último caso puede ser ventajoso equipar a la columna con más de un evaporador. La columna es equipada de manera preferida como una columna sencilla con por lo menos un evaporador y por lo menos un condensador. A causa del alto consumo de energía y de la pequeña diferencia de temperaturas entre la parte inferior y la parte superior de la columna, unas formas de realización especialmente preferidas son unos circuitos de ahorro de

- energía. A modo de ejemplo, se remitirá aquí al método de la compresión de los vapores de destilación. Otro circuito especialmente preferido es el circuito de dos presiones (en inglés double effect distillation = destilación de doble efecto) en integración con una segunda columna. La segunda columna puede ser de manera preferida una columna conectada en paralelo con igual o diferente misión de separación. En este caso, una de las columnas se hace funcionar a una presión tan alta, que su temperatura de condensación es suficiente para el calentamiento de la otra columna. En el caso de la conexión técnica térmica de columnas con diferentes misiones de separación, en principio cualquier columna apropiada tomada del procedimiento conforme al invento, pero también una columna, que está presente fuera del procedimiento conforme al invento en el lugar donde se encuentra situada la instalación, se puede conectar con la columna conforme al invento de la etapa c) del procedimiento.
- 5
- 10 Etapa d) del procedimiento
La fracción IV que contiene isobuteno, obtenida a partir de la etapa c), es hecha reaccionar en el procedimiento conforme al invento en otra etapa de reacción (etapa d), en la que el isobuteno restante es convertido químicamente por reacción por adición de etanol para formar el ETBE.
- 15 La eterificación del isobuteno se lleva a cabo, de igual modo que la eterificación según la etapa a), como una reacción catalizada en condiciones ácidas. Como etanol se puede utilizar un etanol muy puro, un etanol puro o un etanol que contiene pequeñas cantidades de impurezas. De manera preferida, la pureza del etanol empleado, indicada en % en masa de etanol, es mayor que un 90 %, de manera especialmente preferida mayor que un 95 % y de manera muy especialmente preferida mayor o igual que un 99 %. Un etanol con una pureza mayor o igual que 99 % en masa se ofrece en Europa por ejemplo como un bioetanol. El contenido de agua está situado de manera preferida por debajo de 3 % en masa, de manera especialmente preferida por debajo de 1 % en masa y de manera muy especialmente preferida por debajo de 0,5 % en masa. En el procedimiento conforme al invento puede ser ventajoso emplear un etanol desnaturalizado. De manera especialmente preferida, como etanol se emplea un etanol, que como agente de desnaturalización contiene ETBE, de manera preferida en una concentración de 0 a 5 % en masa, de manera más preferida de 0,005 hasta 1 %, de manera especialmente preferida de 0,05 a 1 % en masa y de manera muy especialmente preferida de 0,01 a 0,2 % en masa. En Alemania se emplea de manera preferida un etanol, que contiene de 0,1 a 1 % masa de un agente de desnaturalización. Por medio de la utilización de un etanol desnaturalizado con ETBE se evita que se incorporen sustancias extrañas en el proceso.
- 20
- 25
- 30 Para la reacción del isobuteno con alcoholes, en particular con metanol para formar el metil terc.-butil-éter, se desarrollaron diversas variantes del procedimiento (compárense: la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Versión Online, de 2004, Wiley & Sons, palabra clave metil-terc.-butil-éter, y la bibliografía allí citada; la cita de Obenaus, Fritz; Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie (1980), 33(6), 271 hasta 275; y los documentos DE 26 29 769; DE 28 53 769). En principio, todos los procedimientos conocidos para la reacción del isobuteno con alcoholes son apropiados para emplearse como etapa d) del procedimiento en el marco del presente invento.
- 35 Se prefieren unos procedimientos, en los cuales la reacción se efectúa en fase líquida en presencia de una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. Como reactores, en los cuales el etanol se hace reaccionar con el isobuteno hasta llegar cerca del equilibrio termodinámico, se pueden emplear unos habituales reactores de lecho sólido (reactores de haces de tubos, reactores de lecho sólido adiabáticos, reactores de circulación en circuito). Ellos se pueden hacer funcionar con o sin conducción de retorno parcial, pudiendo eventualmente ser enfriada la corriente conducida de retorno. De manera especialmente preferida, se emplea en la etapa d) un sistema de reactores, que contiene dos reactores, en particular reactores de lecho sólido. De manera preferida ambos reactores se hacen funcionar en paso directo.
- 40
- 45 Los reactores se pueden hacer funcionar a unas temperaturas de 25 a 110 °C, de manera preferida a unas temperaturas de 30 a 70 °C y de manera especialmente preferida a unas temperaturas de 35 a 50 °C. La presión es de manera preferida de 5 a 50 bara, de manera más preferida de 10 a 20 bara y de manera especialmente preferida de 10 a 13 bara. Puesto que el equilibrio termodinámico entre el etanol o el isobuteno y el éter a una muy baja temperatura está situado predominantemente por el lado del éter, en el caso del empleo de varios reactores se prefiere hacer funcionar el primero de los reactores a una temperatura más alta (con una alta velocidad de reacción) que los siguientes (con aprovechamiento de la situación del equilibrio).
- 50 La relación molar de etanol a isobuteno en la fracción de afluencia a la etapa d) del procedimiento está situada de manera preferida en el intervalo de 25 por 1 hasta 1 por 1, de manera especialmente preferida de 15 por 1 hasta 3 por 1 y de manera especialmente preferida en el intervalo de 10 por 1 hasta 5 por 1.
- 55 Como catalizadores se pueden emplear los que se han descrito para la etapa a) del procedimiento, pudiendo ser llevado a cabo el procedimiento conforme al invento de tal manera que en las etapas a) y d) se pueda(n) emplear en cada caso el mismo catalizador o diferentes catalizadores. De manera preferida, en las etapas a) y d) se emplean los mismos catalizadores.

En una forma preferida de realización, la reacción por adición del etanol con el isobuteno se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter ácido, de tal manera que por lo menos un escalón de reacción se lleve a cabo como una destilación reactiva. De manera especialmente preferida, la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa d) se lleva a cabo en por lo menos dos escalones de reacción, siendo llevado a cabo de manera preferida por lo menos un escalón de reacción, de manera especialmente preferida el último, como una destilación reactiva. En el/los reactores de lecho sólido se produce en tal caso, en presencia de un catalizador de carácter ácido, a partir de la fracción IV que contiene isobuteno y del etanol VI, una mezcla de reacción, que en lo que se refiere a sus concentraciones de isobuteno, etanol y terc.-butil-éter está situada en la proximidad del equilibrio termodinámico. En este escalón de reacción, el contenido restante de isobuteno se convierte químicamente de manera preferida tan ampliamente, que con la subsiguiente destilación reactiva se puede alcanzar la necesaria pureza del 1-buteno. Esta mezcla es alimentada en el siguiente/último escalón de reacción dentro de la columna de destilación reactiva, donde una parte adicional del isobuteno es convertida químicamente en el éter. De manera muy especialmente preferida, la etapa d) se lleva a cabo en un sistema de reactores, que contiene dos reactores conectados en serie y una columna de destilación reactiva, haciéndose funcionar los dos reactores de manera preferida en paso directo y siendo alimentada la fracción de descarga procedente del segundo reactor a la columna de destilación reactiva.

En la parte de reacción de la columna de destilación reactiva se pueden emplear los mismos catalizadores, que se han descrito más arriba para la sencilla forma de realización de la etapa de procedimiento sin la utilización de una destilación reactiva.

En la columna de destilación reactiva, el catalizador puede o bien estar integrado en el empaquetamiento, por ejemplo de KataMax® (tal como se ha descrito en el documento EP 0 428 265), de KataPak® (como se ha descrito en los documentos EP 0 396 650 o DE 298 07 007.3 U1) o se puede aplicar por polimerización sobre cuerpos moldeados (tal como se ha descrito en el documento US 5 244 929).

La reacción del isobuteno con etanol para formar ETBE se efectúa en la destilación reactiva en el intervalo de temperaturas de 10 a 140 °C, de manera preferida a 30 hasta 70 °C, de manera especialmente preferida a 35 hasta 50 °C (temperatura en la zona de la columna, en la que se encuentra el catalizador. La temperatura de la parte inferior de la columna puede estar situada manifiestamente más alta).

En particular, el ETBE se prepara por conversión química con etanol de la manera que se ha descrito en el documento DE 101 02 082 para la reacción de metanol con isobuteno para formar el MTBE. La mezcla de hidrocarburos de C₄ que contiene el isobuteno se alimenta en común con etanol en el/los reactor(es) previo(s). En tal caso el etanol es empleado de manera preferida en un exceso. En los reactores previos resulta una mezcla, en la que el isobuteno, el etanol y el ETBE están en equilibrio o casi en equilibrio. Esta mezcla de reacción se introduce en la columna de destilación reactiva.

En la fracción de afluencia a la columna de destilación reactiva puede estar contenida más cantidad de etanol que la que se consume para la conversión química total del isobuteno todavía presente. El exceso de etanol debería sin embargo ser dimensionado de tal manera que esté presente una cantidad suficiente de etanol para el azeótropo a base de etanol o de hidrocarburos de C₄, que se forma

Opcionalmente, por ejemplo cuando el contenido de etanol en la fracción de afluencia a la columna en la columna de destilación reactiva está situado por debajo del valor admisible como máximo, se puede añadir etanol adicional a la mezcla. Además de esto, en la parte superior de la columna de destilación reactiva, por encima de la parte de afluencia a la columna y por debajo de un distribuidor de líquido o en un distribuidor de líquido situado por encima o en la región de la zona reactiva, de manera preferida en la región de la zona reactiva, puede efectuarse una alimentación de etanol a través de una disposición separada. Una alimentación adicional de etanol puede efectuarse p.ej. en la parte de reflujo de la columna o directamente en los empaquetamientos reactivos. La adición de una cantidad adicional de etanol debería de ser dimensionada de tal manera que en los empaquetamientos de la zona reactiva el contenido de etanol en la fase líquida sea de manera preferida mayor o igual que 1,5 % en masa, de manera más preferida mayor o igual que 2 % en masa y de manera especialmente preferida de 2 a 3 % en masa.

De manera preferida, la columna de destilación reactiva tiene por encima del empaquetamiento de catalizador una región de separación puramente por destilación, de manera especialmente preferida con 5 hasta 20, en particular con 7 hasta 10 etapas teóricas de separación. La zona de catalizador se puede estimar con un efecto de 1 hasta 5 etapas teóricas de separación por metro de altura del empaquetamiento. La zona de separación situada por debajo del catalizador puede comprender de manera preferida de 12 hasta 36, en particular de 20 hasta 30 etapas teóricas de separación. La altura de la zona de catalizador/zona reactiva se puede determinar, dependiendo del deseado grado de conversión del isobuteno, mediante sencillos ensayos previos. La cantidad de catalizador se escoge de manera preferida tan grande que se alcance un contenido de isobuteno residual en el producto de cabezas, que sea menor que 2.000 ppm en masa (wppm), de manera preferida menor que 1500 wppm.

La afluencia a la columna de destilación reactiva puede efectuarse por encima o por debajo de la zona del catalizador. La afluencia a la columna de destilación reactiva se efectúa de manera preferida por debajo del empaquetamiento reactivo, de manera preferida a 3 hasta 13, de manera especialmente preferida a 4 hasta 10 etapas teóricas de separación por debajo del empaquetamiento reactivo.

5 La columna de destilación reactiva se hace funcionar a unas presiones, medidas en la parte superior de la columna, de 3 bara a 10 bara, de manera preferida de 4 bara a 7 bara, en particular de 5 bara a 6 bara. La carga hidráulica en el empaquetamiento catalítico de la columna es de manera preferida de 10 % a 110 %, de manera más preferida de 20 % a 90 % y de manera especialmente preferida de 35 a 75 % de su carga en el punto de inundación. Como carga
10 hidráulica de una columna de destilación se entiende la uniforme solicitación técnica dinámica de la sección transversal de la columna por la corriente másica de vapor ascendente y la corriente másica de líquido conducida de retorno. El límite superior de la carga caracteriza a la carga máxima mediante un vapor y un líquido conducido de retorno, por encima de la cual el efecto de separación disminuye como consecuencia del arrastre o del estancamiento del líquido conducido de retorno por la corriente de vapor ascendente. El límite inferior de carga
15 caracteriza a la carga mínima, por debajo de la cual el efecto de separación disminuye o se desmorona como consecuencia de una circulación irregular o de un funcionamiento en vacío de la columna - p.ej. de los platos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", página 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)..

En el punto de inundación, las tensiones de empuje transmitidas por el gas al líquido son tan grandes que la cantidad total de líquido es arrastrada en forma de gotas con el gas o porque se llega a una inversión de fases en la
20 columna (J. Mackowiak, "Fluiddynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", editorial Otto Salle 1991).

La columna de destilación reactiva se hace funcionar de manera preferida con unas relaciones de reflujo de 0,2 a 4, en particular con las que son de 0,4 a 2, de manera preferida de 0,5 a 1.

Si en la etapa d) como última etapa se emplea una columna de destilación reactiva, entonces en ésta puede tener
25 lugar por lo menos parcialmente la etapa d) así como la etapa e), a saber la separación del ETBE desde los hidrocarburos que no han reaccionado. Se puede prescindir entonces eventualmente de una etapa e) adicional.

Dentro del concepto genérico de la destilación reactiva entran en consideración todas las medidas técnicas de procesos, con las que se llevan a cabo al mismo tiempo la destilación y la reacción. En los reactores descritos, esto se consigue mediante una forma de realización especial de los empaquetamientos en una columna. Sin embargo en
30 el procedimiento conforme al invento es también posible separar estas zonas en el espacio sin prescindir de las ventajas de una destilación reactiva.

En una variante del procedimiento, la columna de destilación reactiva es estructurada como columna de destilación con uno o varios reactores situados en el exterior, el/los cuales contiene(n) el catalizador y se hace(n) funcionar en una corriente secundaria derivada.

35 Etapa e) del procedimiento

Si en la etapa d) del procedimiento no se emplea ninguna columna de destilación reactiva para la eterificación y la simultánea separación, entonces en el procedimiento conforme se debe de prever un etapa e) autónoma, en la cual el producto procedente de la etapa d) del procedimiento es separado en la corriente de colas que contiene ETBE y en una corriente, que contiene los hidrocarburos que no han reaccionado. Por lo demás, la separación por
40 destilación de acuerdo con la etapa e) del procedimiento se efectúa en la columna de destilación reactiva. La separación puede efectuarse p.ej. de tal manera que la fracción de descarga procedente del reactor de la etapa d) del procedimiento sea alimentada a una columna de destilación. La columna puede estar equipada con un evaporador situado en la parte inferior y con un condensador para el producto de cabezas. Como producto de colas de la columna de destilación se obtienen el ETBE y eventualmente el etanol en exceso. El producto de cabezas
45 puede ser devuelto a la columna como fracción de reflujo. La otra parte se puede aportar a la etapa h) del procedimiento.

La columna tiene de manera preferida más que 20, de manera más preferida más que 25, de manera especialmente preferida de 30 hasta 50 etapas teóricas de separación. La relación de reflujo, dependiendo del número de etapas que se han realizado, es de manera preferida menor o igual que 1. De manera especialmente preferida, la relación de reflujo se ajusta a un valor de 0,9 a 0,6. La condensación se puede llevar a cabo frente a agua de refrigeración o
50 aire. Para el calentamiento del evaporador de la columna se puede emplear p.ej. un vapor. Puede ser ventajoso conducir la corriente de afluencia a la columna, en una forma por lo menos parcialmente evaporada de modo previo, a la columna o evaporarla súbitamente de modo directo en la columna. De manera preferida, para esto a la corriente de afluencia se le aporta calor en un dispositivo externo de transferencia de calor, p.ej. mediante aprovechamiento de un calor perdido. Para la consecución de una evaporación parcial, un evaporador de caldera (Kettle) es la forma
55 preferida de realización del dispositivo de transmisión de calor. Puede ser además ventajoso que se emplee en la

parte inferior de la columna un evaporador intermedio, calentado a un nivel más bajo de temperatura, con calor de proceso o perdido.

La afluencia a la columna se efectúa en la etapa e) del procedimiento de manera preferida en la 10ª hasta 15ª etapa teórica de separación. La columna se hace funcionar de manera preferida con una presión de 4 a 11, de manera más preferida de 5 a 8 bara. La temperatura de la parte superior de la columna empleada en la etapa e) del procedimiento es de manera preferida de 40 a 70 °C, de manera más preferida de 45 a 60 °C.

Si el producto de cabezas de la etapa e) del procedimiento, independientemente de que la etapa se hubiera llevado a cabo en una columna de destilación o de destilación reactiva, contiene todavía cantidades residuales de etanol en los hidrocarburos de C₄, entonces puede ser ventajoso separar éstos por lavado con agua en por lo menos una etapa de extracción adicional. Este lavado se puede llevar a cabo según los conocidos procedimientos clásicos, por ejemplo en una cascada de mezcladores y de recipientes de separación (véase la etapa h) del procedimiento).

El producto de colas, que contiene ETBE y eventualmente etanol en exceso, se puede utilizar directamente o aportar a un tratamiento, p.ej. a una destilación adicional, en el/la que el ETBE es separado con respecto de los demás componentes.

En otra forma de realización preferida del procedimiento, el producto de colas, que contiene ETBE y eventualmente el etanol que no ha reaccionado, que resulta en la destilación reactiva o respectivamente en la destilación de las etapas d) o respectivamente e), es conducido de retorno de manera total o parcial a la etapa a) y/o b). Esta forma de realización es ventajosa en particular cuando la conversión química en la etapa d) se realiza con un exceso estequiométrico de etanol. De manera preferida, en el caso de esta variante, en la etapa d) la conversión química se lleva a cabo solamente en reactores de lecho sólido, y en la etapa e) se lleva a cabo una separación por destilación en una columna de destilación. Los hidrocarburos de C₄ VIII, que no han reaccionado, se obtienen como producto de cabezas, y el producto de colas resultante, que contiene por lo menos ETBE y eventualmente el etanol que no ha reaccionado, es conducido de retorno de manera total o parcial a la etapa a) y/o b). Si la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo con un gran exceso de etanol, p.ej. con una relación molar de etanol a isobuteno mayor que 2 por 1, en particular mayor que 5 por 1, entonces resulta como producto de colas en la etapa e) una mezcla, que en lo esencial contiene etanol, y por lo tanto se puede conducir de retorno especialmente bien como material de partida empleado en la etapa a). En esta forma de realización, el ETBE es obtenido exclusivamente como producto de colas de la etapa b) del procedimiento. Para el tratamiento por destilación del producto de colas procedente de la etapa e) del procedimiento, se aprovecha en el caso de esta forma de realización la etapa b) del procedimiento.

Etapa h) del procedimiento

De manera preferida, el producto de cabezas procedente de la etapa d) o respectivamente e) del procedimiento, que se obtiene en la parte superior de la columna de destilación o de la columna de destilación reactiva, es transferido a una columna de extracción, en la cual se alimenta en contracorriente un agente de extracción, tal como p.ej. agua, a través de una parte de afluencia que se encuentra junto a la parte superior. El agente de extracción puede ser sacado a través de la parte de salida situada junto a la parte inferior de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción la corriente a base de los hidrocarburos VIII que no han reaccionado en la etapa d) y eventualmente e). Ésta puede ser aportada a una utilización ulterior, por ejemplo a un tratamiento para formar 1-buteno (etapa i) del procedimiento). El agente de extracción enriquecido con etanol, resultante en la parte inferior de la columna, puede ser separado por destilación, y el etanol, eventualmente cuando se había empleado agua como agente de extracción, puede ser conducido de retorno al proceso, después de una desecación, como sustancia de partida en las etapas a) o d). Mediante esta medida técnica, una columna subsiguiente eventualmente presente (etapa i) del procedimiento) se puede hacer funcionar a una presión más baja. Sin ninguna extracción, una subsiguiente columna se tendría que hacer funcionar a una presión más alta, con el fin de poder separar etanol a través de la parte superior.

La etapa h) del procedimiento se puede llevar a cabo de manera preferida en una columna de extracción. De manera preferida, la columna de extracción tiene de 5 a 20, de manera preferida de 10 a 15 etapas teóricas de separación. La extracción en la etapa h) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una presión de 5 a 12, de manera preferida de 7 a 10 bara. La extracción en la etapa h) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 30 a 60 °C, de manera especialmente preferida de 35 a 45 °C. La relación del agente de extracción, en particular agua, al producto de cabezas procedente de la etapa d) o respectivamente e) del procedimiento, es de manera preferida de 0,05 a 0,5, de manera preferida de 0,1 a 0,25 y de manera especialmente preferida de 0,15 a 0,2.

Etapa i) del procedimiento

A partir de la mezcla de hidrocarburos de C₄ VIII, obtenida a partir de la destilación reactiva o respectivamente la destilación según la etapa e) y eventualmente liberada de etanol, constituida a base de los hidrocarburos que no han reaccionado, que contiene en lo esencial 1-buteno, isobutano y compuestos de bajo punto de ebullición, se puede separar por destilación el 1-buteno como otro producto valioso. La separación del 1-buteno se efectúa de manera preferida por destilación de la mezcla VIII en una o varias columnas de destilación.

En una forma preferida de realización, la separación del 1-buteno se efectúa en una columna de destilación, en la que como producto de colas se obtiene un 1-buteno muy puro. Como producto de cabezas se obtiene una fracción rica en isobutano, que además puede contener compuestos de bajo punto de ebullición (por ejemplo hidrocarburos de C₃).

5 De manera preferida, la separación se lleva a cabo en una columna superfraccionadora. La afluencia a esta columna se efectúa de manera preferida en la mitad superior, de manera preferida en la mitad inferior de la mitad superior de la columna. A causa de la estrecha situación de los puntos de ebullición de la mezcla que se ha de separar, la columna se estructura de manera preferida con más que 100, de manera más preferida con más que 125, de manera especialmente preferida con 150 o más y de manera especialmente preferida se lleva a cabo con 150 a 200
10 etapas teóricas de separación. La relación de reflujo (de la cantidad de la fracción de reflujo a la cantidad retirada de material destilado) es, dependiendo del número de etapas realizado y de la presión de funcionamiento, de manera preferida menor o igual que 100, de manera más preferida menor que 70, de manera especialmente preferida de 30 a 60. La condensación puede realizarse frente a agua de refrigeración o aire. El recipiente para el material destilado se estructura de manera preferida como aparato separador de líquido-líquido. De esta manera, el agua contenida
15 eventualmente en la corriente de afluencia se puede separar como segunda fase en el recipiente para material destilado y se puede obtener un producto de colas técnicamente exento de agua.

La separación de acuerdo con la etapa i) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una presión de 5 a 11 bara, de la más preferida a una presión de 6 a 8 bara. La temperatura de cabezas, a la que se lleva a cabo la separación, es de manera preferida de 35 a 65 °C, de manera más preferida de 45 a 50 °C. Cuando está prevista
20 una integración del calor, puede ser ventajoso que la etapa i) del procedimiento se lleve a cabo a una temperatura más alta y por lo tanto a una presión más alta.

Para el calentamiento del evaporador de la columna se puede emplear un medio portador de calor usual, tal como p.ej. vapor o agua caliente, así como de manera preferida un calor perdido procedente de otros procesos. En el último caso puede ser ventajoso equipar a la columna con más de un evaporador. La columna es equipada de
25 manera preferida como una columna sencilla con por lo menos un evaporador y por lo menos un condensador. A causa del alto consumo de energía y de la pequeña diferencia de temperaturas entre la parte inferior y la parte superior de la columna, unas formas de realización especialmente preferidas son unos circuitos de ahorro de energía. A modo de ejemplo, se remitirá aquí al método de la compresión de los vapores de destilación. Otro circuito especialmente preferido es el circuito de dos presiones (en inglés double effect distillation = destilación de doble efecto) en integración con una segunda columna. La segunda columna puede ser de manera preferida una columna conectada en paralelo con igual o diferente misión de separación. En este caso, una de las columnas se hace funcionar a una presión tan alta, que su temperatura de condensación es suficiente para el calentamiento de la otra columna. En el caso de la conexión técnica térmica de columnas con diferentes misiones de separación, en principio cualquier columna apropiada tomada del procedimiento conforme al invento, pero también una columna, que está
30 presente fuera del procedimiento conforme al invento en el lugar donde se encuentra situada la instalación, se puede conectar con la columna conforme al invento de la etapa i) del procedimiento. De manera especialmente preferida, la segunda columna es la columna de separación de fracciones de C₄ de la etapa c) del procedimiento. En este caso, una de las columnas se hace funcionar a una presión tan alta que su temperatura de condensación es suficiente para el calentamiento de la otra columna.

40 En otra forma de realización preferida, en una primera columna de destilación, los compuestos de bajo punto de ebullición se separan como productos de cabezas y en la parte inferior de la columna se obtiene una mezcla, que contiene principalmente 1-buteno e isobutano. En una segunda columna, esta mezcla de la parte inferior es separada en el 1-buteno, que resulta como producto de colas, y en una fracción rica en isobutano (producto de cabezas).

45 El 1-buteno puro, preparado con el procedimiento conforme al invento, contiene de manera preferida menos que 5.000 wppm (ppm en masa), de manera preferida menos que 2.000 wppm y de manera especialmente preferida menos que 1.500 wppm, y es un producto intermedio muy solicitado. Se emplea por ejemplo como un comonomero en la preparación de un polietileno (LLDPE o HDPE = polietileno de ultra baja densidad o de alta densidad) así como de copolímeros de etileno y propileno. Encuentra empleo además como agente de alquilación y es una sustancia de partida para la preparación de butan-2-ol, óxido de buteno y valeraldehído. Otra utilización adicional del 1-buteno
50 casi exento de isobuteno, preparado conforme al invento, es la preparación de oligómeros de n-buteno, en particular de acuerdo con el procedimiento Octol.

En la etapa i) del procedimiento, junto al 1-buteno resulta usualmente (según sea la composición de partida de los hidrocarburos de C₄) una fracción rica en isobutano. Ésta puede ser purificada adicionalmente, de manera preferida
55 para formar isobutano puro. Una purificación para formar isobutano puro puede efectuarse por ejemplo mediante hidrogenación total de los alquenos todavía contenidos para formar alcanos y una subsiguiente destilación. El isobutano obtenido en el tratamiento tiene de manera preferida una pureza de por lo menos 90 % en masa de isobutano, de manera especialmente preferida de 95 % en masa de isobutano, y contiene de manera preferida menos que 1.000 wppm, de manera especialmente preferida menos que 200 wppm de olefinas.

Sustancias de partida empleadas

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear todas las mezclas técnicas de hidrocarburos de C₄ que usualmente están a disposición. Unas apropiadas corrientes de C₄ que contienen isobuteno son, por ejemplo, unas fracciones de C₄ procedentes de craqueadores (por ejemplo craqueadores con vapor de agua, hidrocrackeadores y craqueadores catalíticos), mezclas procedentes de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas procedentes de la deshidrogenación de butanos, mezclas procedentes de la isomerización en el esqueleto de butenos lineales y de unas mezclas que han resultado por metástasis de olefinas. Estas técnicas se describen en la bibliografía especializada (K.Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie [Química orgánica industrial], Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 23-24; 65-99; 122-124).

De manera preferida, se emplean unas fracciones de C₄ procedentes de craqueadores con vapor de agua, que principalmente se hacen funcionar para la producción de eteno y propeno y en los cuales se emplean como materiales en bruto (materias primas) por ejemplo gases de refinería, nafta, gasóleo, LPG (gas de petróleo licuado) y NGL (gas natural líquido), o craqueadores catalíticos. Las fracciones de C₄ resultantes como productos secundarios contienen, según sea el procedimiento de craqueo, diferentes cantidades de isobuteno. Otros componentes principales son 1,3-butadieno, 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, n-butano e i-butano. Unos contenidos típicos de isobuteno en la fracción de C₄ están situados, en el caso de fracciones de C₄ procedentes de craqueadores con vapor de agua, en 18 hasta 35 % en masa, y en el caso de craqueadores catalíticos fluidos (FCC) en 10 hasta 20 % en masa.

Para el procedimiento conforme al invento es ventajoso retirar los hidrocarburos insaturados múltiples veces, tales como 1,3-butadieno, desde la mezcla de partida empleada. Esto puede efectuarse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo por extracción, destilación extractiva o formación de compuestos complejos (compárese la cita de K.Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 119 hasta 121).

Una alternativa a la separación de los hidrocarburos insaturados múltiples veces es una reacción química selectiva. Así, por ejemplo, el 1,3-butadieno puede ser hidrogenado selectivamente para formar butenos lineales, tal como se describe p.ej. en el documento EP 0 523 482. También mediante conversiones químicas selectivas del 1,3-butadieno, por ejemplo una dimerización para formar el ciclooctadieno, una trimerización para formar el ciclododecatrieno, o unas reacciones de polimerización o telomerización, el 1,3-butadieno puede ser retirado por lo menos parcialmente. Si se había empleado como material en bruto una fracción craqueada de C₄, queda atrás en todos los casos una mezcla de hidrocarburos (material Refinado I o una fracción craqueada hidrogenada de C₄ (HCC₄)), que principalmente contiene los hidrocarburos saturados n-butano e isobutano y las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos.

De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento, en una etapa adicional de purificación, que se conecta delante de una o varias de las etapas a), b), c), d), e) o f) del procedimiento, se hidrogenan selectivamente de manera catalítica los hidrocarburos insaturados múltiples veces que están contenidos en las corrientes de hidrocarburos de C₄. De manera especialmente preferida, por lo menos antes de la etapa a) o c) del procedimiento y de manera muy especialmente preferida antes de la etapa c) del procedimiento, está prevista una tal etapa de purificación, en particular cuando no se puede excluir que las corrientes técnicas de hidrocarburos de C₄ contengan hidrocarburos insaturados múltiples veces.

En el caso de los hidrocarburos insaturados múltiples veces, se trata principalmente de 1,3-butadieno; el 1,2-butadieno, el butenino y el 1-butino están contenidos, si es que lo están, en una cantidad manifiestamente más pequeña. La hidrogenación puede efectuarse en un proceso de hidrogenación de una o más etapas en la fase líquida en presencia de un catalizador de paladio. Para la disminución del contenido de 1,3-butadieno hasta por debajo de preferiblemente 1.000 wppm, se trabaja en tal caso en la última etapa de la hidrogenación con adición de un agente moderador, que aumenta la selectividad del catalizador de paladio. De manera preferida, como agente moderador se emplea monóxido de carbono, que es añadido en una proporción de 0,05 a 100 ppm en masa (wppm). El contenido de hidrocarburos insaturados múltiples veces debería estar, en la fracción de afluencia a esta etapa, por debajo de 1 %, de manera preferida por debajo de 0,5 %. En la bibliografía, este modo de efectuar la hidrogenación selectiva de contenidos residuales de 1,3-butadieno es conocido bajo la denominación SHP (acrónimo de selective hydrogenation process = proceso de hidrogenación selectiva) (compárese el documento EP 0 081 041; Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73).

Si en las corrientes de C₄ que contienen isobuteno están contenidas unas proporciones de más que 1 % de hidrocarburos insaturados múltiples veces, tales como 1,3-butadieno, ellas de manera preferida son convertidas químicamente en hidrogenaciones realizadas con anterioridad. Estas hidrogenaciones se llevan a cabo de manera preferida en la fase líquida en presencia de un catalizador de paladio. Según sea el contenido de hidrocarburos insaturados, la hidrogenación se puede llevar a cabo en varias etapas. Para la reacción de la fracción craqueada de C₄ procedente de un craqueador con vapor de agua, que tiene un contenido de 1,3-butadieno de típicamente 38 a 45 %, se ha acreditado una forma de realización de la hidrogenación en dos etapas. En este caso algunas etapas individuales o todas ellas pueden estar provistas de un sistema de conducción de retorno parcial de los productos.

En la fracción de descarga son obtenibles de este modo unas concentraciones de 1,3-butadieno menores que 1 %, por lo que una reacción ulterior puede efectuarse en una hidrogenación selectiva (SHP).

5 Las mezclas de hidrocarburos, empleadas en el procedimiento conforme al invento, con isobuteno y butenos lineales, tienen de manera preferida las siguientes composiciones, llevándose a cabo, según sea el contenido de hidrocarburos insaturados, una hidrogenación o una hidrogenación selectiva antes de una de las etapas a) hasta d), de manera preferida antes de la etapa a) o c).

Tabla 1: Composiciones típicas de mezclas técnicas de hidrocarburos que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento						
Componente	Craqueador con vapor		Craqueador con vapor		Craqueador catalítico	
	HCC ₄	HCC ₄ / SHP	Ref. 1	Ref. 1/ SHP	CC ₄	CC ₄ / SHP
Isobutano [% en masa]	1 - 4,5	1 - 4,5	1,5 - 8	1,5 - 8	36 – 37	36 – 37
n-Butano [% en masa]	5 - 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	12 – 14	12 – 14
trans-Buteno [% en masa]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	11 – 13	11 – 13
1-Buteno [% en masa]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	11 – 13	11 – 13
Isobuteno [% en masa]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	14 – 16	14 – 16
cis-Buteno [% en masa]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	10 – 12	10 – 12
1,3-butadieno [wppm]	500 - 8.000	0 - 50	50 - 8.000	0 - 50	< 10.000	0 – 50
Explicación						
<ul style="list-style-type: none"> - HCC₄: típicamente para una mezcla de C₄ que se obtiene a partir de la fracción de craqueo de C₄ de un craqueador con vapor de agua (de alta severidad) después de la hidrogenación de 1,3-butadieno sin ninguna moderación adicional del catalizador . - HCC₄/SHP: composición de HCC₄ en la que se habían reducido adicionalmente los restos de 1,3-butadieno en una SHP - Ref. 1 (material Refinado 1): típicamente para una mezcla de C₄ que se obtiene a partir de la fracción de craqueo de C₄ de un craqueador con vapor de agua (de alta severidad) después de la separación del 1,3-butadieno, por ejemplo mediante una rectificación extractiva - NMP - Ref. 1 / SHP: composición del Ref. 1, en la que se habían reducido adicionalmente los restos de 1,3-butadieno en una SHP - CC₄: composición típica de una fracción de craqueo de C₄ que se obtiene a partir de un craqueador catalítico - CC₄ / SHP: composición de CC₄ en la que se habían reducido adicionalmente los restos de 1,3-butadieno en una SHP 						

10 El material Refinado 1 o el HCC₄ es, junto a otras cosas, una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, preferentemente empleada en el marco de este invento. Las instalaciones para el tratamiento de hidrocarburos de C₄ están constituidas por regla general como una cadena (unión de varias instalaciones), pero es posible que el material Refinado 1 o el HCC₄, antes de la entrada en el procedimiento conforme al invento, pase por una o varias otras etapa(s) de tratamiento. Esta(s) etapa(s) de tratamiento pueden ser, por ejemplo, también un procedimiento o respectivamente unas etapas del procedimiento, tales como se han descrito en las formas de realización acerca de la etapa a) del procedimiento. Las mezclas de hidrocarburos de C₄ que se pueden emplear en el procedimiento
 15 conforme al invento, pueden ser también aquellas mezclas, tal como se obtienen a partir de procedimientos de acuerdo con las formas de realización de la etapa a) del procedimiento y la subsiguiente separación de acuerdo con la etapa b) del procedimiento. En particular, se pueden emplear también aquellas mezclas, tal como se obtienen en el caso de la preparación de terc.-butanol (TBA) a partir de isobuteno después de la separación del TBA. De esta manera se puede realizar en cada caso un bosquejo global adaptado individualmente para el tratamiento con la correspondiente cartera de productos.
 20

Unos procedimientos típicos, que pueden estar antepuestos a los procedimientos conformes al invento, son unos lavados con agua, unos procedimientos de purificación en aparatos de adsorción, procedimientos de desecación y destilaciones.

25 Lavado con agua
 Mediante un lavado con agua se pueden retirar total o parcialmente los componentes hidrófilos a partir de la mezcla técnica de hidrocarburos que se ha de emplear, la cual contiene isobuteno y butenos lineales, por ejemplo componentes nitrogenados. Ejemplos de componentes nitrogenados son acetonitrilo o N-metil-pirrolidona (que

5 pueden proceder p.ej. de una destilación extractiva de 1,3-butadieno). También unos compuestos oxigenados (p.ej. acetona procedente de un FCC) se pueden retirar en parte a través de un lavado con agua. La corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno está saturada con agua después de un lavado con agua. Con el fin de evitar un estado de dos fases en las etapas de procesos subsiguientes en el reactor, allí la temperatura de reacción debería estar situada aproximadamente a 10 °C por encima de la temperatura del lavado con agua.

Dispositivos de adsorción

10 Se emplean unos dispositivos de adsorción con el fin de eliminar impurezas. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo cuando en una de las etapas del proceso pasan a emplearse catalizadores de metales nobles. Con frecuencia, los compuestos nitrogenados o sulfurados puedan ser retirados a través de dispositivos de adsorción. Ejemplos de agentes de adsorción son óxidos de aluminio, tamices moleculares, zeolitas, carbón activo y tierras arcillosas impregnadas con metales. Los agentes de adsorción son vendidos por diversas entidades, por ejemplo la entidad Alcoa (Selexsorb®).

Deseccación

15 El agua eventualmente contenida en la mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, la cual puede proceder por ejemplo del lavado con agua, se puede retirar mediante procedimientos conocidos para la deseccación. Unos procedimientos apropiados son, por ejemplo, la separación por destilación del agua en forma de un azeótropo. En tal caso, con frecuencia se puede aprovechar un azeótropo con hidrocarburos de C₄ contenidos o se pueden añadir unos agentes de arrastre.

20 La deseccación de la mezcla de hidrocarburos puede ser ventajosa por diversos motivos, por ejemplo para la disminución de la formación de alcoholes (principalmente alcohol butílico terciario) en la etapa a) o para la evitación de problemas técnicos por deposición de agua o para la evitación de la formación de hielo a bajas temperaturas (p.ej. en el caso de un almacenamiento intermedio).

Destilación

25 Unas etapas de destilación se pueden aprovechar, por ejemplo, con el fin de separar impurezas (por ejemplo compuestos de bajo punto de ebullición tales como hidrocarburos de C₃, compuestos de alto punto de ebullición tales como hidrocarburos de C₅) o con el fin de obtener fracciones con diferentes concentraciones de isobuteno. Esto puede efectuarse tanto directamente con el material Refinado I o con el HCC₄, como después de que se hubieron recorrido una o varias otra(s) etapa(s) de proceso. Mediante una destilación directa del material refinado I o respectivamente del HCC₄ es posible, por ejemplo, una separación en una fracción más rica en isobuteno y empobrecida en 2-butenos y n-butano.

Según sea la composición de la mezcla técnica de hidrocarburos que se ha de emplear y/o según sean las purzas de los productos buscados, la mezcla técnica de hidrocarburos se puede emplear, por lo tanto, directamente en la etapa a) del procedimiento conforme al invento o sino tan solo después de un tratamiento previo mediante uno o varios de los procedimientos antes mencionados.

35 Con el procedimiento se puede preparar de una manera sencilla el ETBE o respectivamente una composición que contiene ETBE, que se obtiene como producto de colas de las destilaciones reactivas o de las destilaciones según las etapas b) y e), de manera preferida como producto de colas de la etapa b).

40 Una composición que contiene ETBE, que se puede preparar p.ej. con el procedimiento, y que se obtiene de manera preferida como producto de colas II en la etapa b) del procedimiento, contiene una cantidad mayor o igual que 90 partes en masa de ETBE, de 0 a 7 partes en masa, de manera preferida de 0 a 5 partes en masa de etanol, de 0 a 3 partes en masa, de manera preferida de 0 a 2,5 partes en masa de terc.-butanol, una cantidad menor o igual que 2 partes en masa, de manera preferida menor o igual que 1,5 partes en masa de hidrocarburos con un número de átomos de carbono mayor o igual que 5, y una cantidad menor o igual que 1 parte en masa de hidrocarburos con un número de átomos de carbono de 4. Una tal composición se puede obtener p.ej. mediante el procedimiento

45 conforme al invento. Puede ser ventajoso que la composición conforme al invento contenga como máximo de 1×10^{-4} a 1.000×10^{-4} partes en masa de dietil-éter. La composición conforme al invento no tiene de manera preferida nada de agua heterogénea. De manera especialmente preferida, la composición conforme al invento contiene menos que 0,05 partes en masa de agua. De manera especialmente preferida, la composición conforme al invento tiene una cantidad mayor o igual que 90 partes en masa, en particular de 90 a 97,5 partes en masa de ETBE, de 1 a 5 partes

50 en masa de etanol, de 0,5 a 1 partes en masa de terc.-butanol, de 0,5 a 1 partes en masa de hidrocarburos con un número de átomos de carbono mayor o igual que 5, de 0,1 a 0,5 partes en masa de hidrocarburos con un número de átomos de carbono de 4 y de 0 a 0,05, en particular de 0,0001 a 0,01 partes en masa de agua. Las proporciones en masa indicadas para las composiciones conformes al invento son de manera especialmente preferida valores en % en masa.

55 El ETBE se puede emplear como un combustible o como un aditivo para combustibles. Puesto que para la preparación del ETBE se puede emplear un bioetanol, es decir un etanol que se había obtenido a partir de materias primas renovables, mediante el procedimiento se puede prestar una contribución al respeto de las reservas de

combustibles fósiles. Junto al ETBE, en el caso del procedimiento resulta una corriente que contiene 1-buteno, que se puede tratar para formar 1-buteno, que se emplea p.ej. como un comonomero en la preparación de polímeros.

Descripción de las Figuras

5 Con ayuda de las Figuras Fig. 1 hasta Fig. 5 y Fig. 8, el procedimiento conforme al invento se explica seguidamente con mayor detalle, sin que el procedimiento tenga que estar restringido a los modos de realización reproducidos allí a modo de ejemplo. En las Figuras Fig. 6 y Fig. 7 se representan unas variantes de comparación. En las representaciones esquemáticas se representan solo las etapas esenciales. Se prescindió parcialmente de la exposición de corrientes usuales según la técnica de procesos, tales como p.ej. las corrientes de agua de refrigeración y las corrientes de circuito o las conducciones de retorno, y/o de los equipos usuales, tales como p.ej. intercambiadores de calor o dispositivos separadores, en favor de obtener una mejor visión de conjunto.

Fig. 1

15 En el caso del procedimiento representado esquemáticamente en la Fig. 1, se introduce en la etapa (a) una mezcla técnica de hidrocarburos de C₄. En la etapa (a) se efectúa una reacción parcial del isobuteno, contenido en la mezcla técnica, con etanol. El producto de la etapa (a) es transferido a la etapa de separación (b), en la cual los hidrocarburos de C₄ III que no han reaccionado y el etanol presente eventualmente en un exceso, se separan de manera preferida térmicamente con respecto del ETBE II. Los hidrocarburos de C₄ III, que no han reaccionado, se transfieren a una etapa (c), que se puede realizar p.ej. mediante una sencilla columna de destilación. En esta columna, la corriente III es separada en una fracción IV, que contiene isobuteno, isobutano y 1-buteno, y en una fracción V exenta de isobuteno o casi exenta de buteno, que contiene 2-butenos y n-butanos. La fracción IV es transferida a la segunda etapa de reacción (d), en la cual el isobuteno se hace reaccionar de nuevo con etanol para formar ETBE. En una subsiguiente etapa (e) de separación, el ETBE VII es separado con respecto de los hidrocarburos VIII que no han reaccionado. Estos hidrocarburos VIII son transferidos a la etapa (i), en la cual el 1-buteno es separado por destilación con respecto de las restantes hidrocarburos.

Fig. 2

25 En la Fig. 2 se representa esquemáticamente una posible forma de realización de las etapas a) y b) del procedimiento. La mezcla técnica I es conducida primeramente en un primer reactor de eterificación R-a1. El producto procedente del primer reactor es conducido en un segundo reactor R-a2 (el modo de conducción es posible con igual o diferente temperatura). La fracción de descarga procedente del segundo reactor de eterificación es transferida a una columna de destilación K-b1, que está equipada con un condensador W-b2 para el producto de cabezas y con un evaporador W-b1 situado en la parte inferior. Una parte del producto de cabezas es conducida de retorno como fracción de reflujo en la columna. Como producto de cabezas se saca la corriente III, que contiene los hidrocarburos de C₄ que no han reaccionado, y como producto de colas se obtiene el producto II procedente de la reacción del isobuteno, que se compone principalmente de ETBE.

Fig. 3

35 En la Fig. 3 se representa esquemáticamente otra posible forma de realización de las etapas a), b) y f) del procedimiento. La mezcla técnica I es alimentada en el primer reactor R-a1 a una cascada de dos reactores, en la cual se alimenta también etanol. El reactor R-a1 tiene una conducción de retorno, con la que una parte de la fracción de descarga del reactor se puede conducir de retorno a la corriente de entrada en el reactor. La otra parte de la fracción de descarga del reactor, procedente del primer reactor, se conduce al segundo reactor R-a2. La fracción de descarga procedente del segundo reactor es transferida a una columna de destilación K-b1, que está equipada con un condensador W-b2 para el producto de cabezas y con un evaporador W-b1 situado en la parte inferior. Una parte del producto de cabezas es conducida de retorno como fracción de reflujo a la columna. Como producto de colas se obtiene el producto II, principalmente ETBE y eventualmente cantidades residuales de etanol. Como producto de cabezas se saca la corriente D-b1, que contiene hidrocarburos que no han reaccionado y eventualmente todavía etanol. Si la corriente contiene etanol, esta corriente se puede conducir por abajo a una columna de extracción K-f2, en la que se alimenta en contracorriente un agente de extracción, tal como p.ej. agua, a través de la parte de afluencia E-f1 que se encuentra en la parte superior de la columna, el cual es sacado a través de la salida E-f2 situada en la parte inferior de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción la corriente de hidrocarburos III que no han reaccionado en la etapa (a).

Fig. 4

50 En la Fig. 4 se representa una posible forma de realización de las etapas c), d), e) y h). En una columna de destilación K-c1, que está equipada con un evaporador W-c1 situado en la parte inferior, y en la parte superior con un condensador W-c2 y con un decantador, es alimentada la corriente de hidrocarburos III procedente de la etapa b), y es separada en una fracción V que contiene 2-butenos y n-butanos, (casi) exenta de isobuteno, que se saca por la parte inferior de la columna, y en una fracción IV, que contiene isobuteno y 1-buteno, casi exenta de n-butano y 2-butenos, que eventualmente es separada en un decantador con respecto de una fase acuosa D-c1. Una parte del producto de cabezas disminuido por la porción acuosa se puede devolver a la columna como fracción de reflujo. La fracción IV es transferida al reactor R-d1, en el cual se alimenta además etanol, y en el que el isobuteno contenido en la fracción IV es convertido químicamente en el ETBE (etapa d)). La fracción de descarga procedente del reactor R-d1 es alimentada a una columna K-e1, que puede estar estructurada como una columna de destilación

sencilla o, tal como aquí se presenta, como una columna reactiva. La aportación de la fracción de descarga procedente del reactor se efectúa en la columna de destilación reactiva K-e1, de manera preferida por debajo del empaquetamiento reactivo. La columna K-e1 está equipada con un evaporador W-e1 situado en la parte inferior y con un condensador W-e2 para el producto de cabezas. Como producto de colas de la columna K-e1 se obtiene una corriente que contiene ETBE. El producto de cabezas D-e1 puede ser parcialmente conducido de retorno a la columna como fracción de reflujo. La otra parte es transferida a la columna de extracción K-h2, en la que en contracorriente se alimenta un agente de extracción, tal como p.ej. agua, a través de la entrada E-h1 que se encuentra junto a la parte superior, el cual es sacado de la columna a través de la salida E-h2 junto a la parte inferior de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción la corriente a base de hidrocarburos VIII que no han reaccionado en las etapas d) y eventualmente e).

Fig. 5

En la Fig. 5 se representa esquemáticamente una posible forma de realización de la etapa i) del procedimiento. La corriente de hidrocarburos VIII, procedente de la etapa e) o h), es alimentada a una columna de destilación K-i1. La columna K-i1 está equipada con un evaporador W-i1 situado en la parte inferior y con un condensador W-i2 para el producto de cabezas. Como producto de colas S-i1 de la columna K-i1 se obtiene 1-buteno. El producto de cabezas D-i1, del que eventualmente se separa agua en un decantador, se conduce parcialmente de retorno como fracción de reflujo a la columna. La otra parte del producto de cabezas D-i1 es transferida a la columna de destilación K-i2. También esta columna K-i2 está equipada con un evaporador W-i3 situado en la parte inferior y con un condensador W-i4 para el producto de cabezas. Como producto de colas S-i2 de la columna K-i2 se obtiene isobutano. El producto de cabezas D-i2, del que eventualmente se separa agua en un decantador, es conducido parcialmente de retorno como fracción de reflujo a la columna. La otra parte del producto de cabezas D-i2, que predominantemente se compone de compuestos de bajo punto de ebullición, puede ser aportada a un uso ulterior o a un aprovechamiento térmico.

El isobutano (corriente S-i2) obtenido en el caso de este tratamiento, puede contener todavía ciertas proporciones de componentes insaturados, principalmente de 1-buteno. Éstos pueden ser hidrogenados en una hidrogenación conectada posteriormente para formar los correspondientes alcanos. Esta hidrogenación se efectúa de acuerdo con procedimientos conocidos de la técnica, de manera preferida en la fase líquida en presencia de un catalizador de paladio. Opcionalmente, esta hidrogenación puede efectuarse también delante de la columna K-i2; la corriente D-i1 es aportada en este caso primeramente a la hidrogenación (no representada en la Fig. 5) y a continuación a la K-i2.

Fig. 6

En esta Figura se representa la variante A, calculada en el Ejemplo comparativo, de un proceso de una sola etapa. En el caso de esta variante, las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en una conexión de aparatos como se ha representado en la Fig. 3, estando presente un arbitrario sistema de reactores R-a en lugar de los reactores R-a1 y R-a2. El producto III, obtenido en la parte superior de la columna de extracción K-f2, es transferido a la columna de destilación K-c1, en la cual se separan por la parte superior isobutano, isobuteno y 1-buteno. Como producto de colas S-c1 se obtiene una fracción V que contiene 2-butenos y n-butanos, (casi) exenta de isobuteno. El material destilado IV de la columna K-c1 es transferido directamente a una columna K-i1 adicional, en la que es separado en un producto de colas que contiene 1-buteno y en un producto de cabezas que contiene isobutano y/o compuestos de bajo punto de ebullición. Como producto de colas se obtiene una fracción rica en 1-buteno, que no obstante contiene la mayor parte del isobuteno que no ha reaccionado en R-a.

Fig. 7

En esta Figura se representa la variante B, calculada en el ejemplo comparativo, de un proceso de dos etapas. En el caso de esta variante, las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en un circuito como se ha representado en la Fig. 2, estando presente un arbitrario sistema de reactores R-a1 en lugar de los reactores R-a1 y R-a2. El material destilado D-b1 obtenido a partir de la columna K-b1, es conducido directamente a un segundo reactor R-b2, en el que el isobuteno restante que está presente en el material destilado D-b1, se hace reaccionar con el etanol presente y el eventualmente añadido. El producto de reacción procedente del reactor R-b2 es conducido a una columna K-b3, en la que el ETBE formado en R-b2 es separado como un producto de colas II con respecto de la restante corriente de hidrocarburos de C₄ D-b3. El tratamiento ulterior del material destilado D-b3 se efectúa tal como se representa en la Fig. 6 para el material destilado D-b1.

Fig. 8

Para la mejor comparación del circuito de acuerdo con la forma de realización del procedimiento conforme al invento, que se había empleado en el Ejemplo en la variante c), con las variantes comparativas A y B según las Fig. 6 y 7, se representa esquemáticamente en la Fig. 8 un circuito en el que se lleva a cabo, tanto en la etapa (a) como también en la etapa (d), una etapa de eterificación. Las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en un circuito tal como se ha representado en la Fig. 3, estando presente un sistema de reactores R-a en lugar de los reactores R-a1 y R-a2. Las etapas (c), (d) y (e) se llevan a cabo tal como se ha descrito en la Fig. 4. El producto VIII, que se obtiene a partir de la columna de extracción K-h2, es conducido a la columna de destilación K-i1 en la que es separado en un producto de colas que contiene 1-buteno y en un producto de cabezas que contiene isobutano y/o compuestos de bajo punto de ebullición.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento.

Ejemplos

Los siguientes cálculos de Ejemplos se llevaron a cabo con el programa de simulación ASPEN Plus. Con el fin de generar datos reproducibles y transparentes, se emplearon solamente datos de sustancias que están accesibles generalmente. Se prescindió deliberadamente del empleo de formulaciones y tandas cinéticas. Además de ello, se prescindió en todas las variantes del empleo de una destilación reactiva. Mediante estas simplificaciones es posible con facilidad para un experto en la especialidad entender los cálculos. Los métodos empleados no poseen ciertamente ninguna suficiente exactitud para el diseño de instalaciones técnicas, pero se pueden determinar y registrar correctamente las diferencias cualitativas de los circuitos. En todas las variantes el grado de conversión del isobuteno se puede aumentar mediante empleo de una o varias destilación(ones) reactivas.

Los reactores y las columnas de ETBE se calcularon con el método de propiedades (Property-Method) "UNIFAC-DMD". Para el cálculo de las columnas de C₄ se empleó con el método de propiedades "Peng-Robinson" una ecuación de estado. Se llegó a las siguientes suposiciones:

- Todos los reactores alcanzan a 50 °C completamente el equilibrio calculado con el UNIFAC.
- Las columnas de ETBE fueron calculadas con una relación de reflujo de 0,8. Para las columnas de C₄ se emplearon las purezas deseadas de las fracciones buscadas como datos preestablecidos para las simulaciones.
- En las columnas para ETBE se separó a través de la parte superior un azeótropo de C₄ y etanol. El EtOH fue separado por lavado con agua en unos extractores, que habían sido modelados como sencillos disociadores (Splitter) de componentes.
- La mezcla de EtOH y agua obtenida a partir de los extractores fue tratada por destilación en otra columna K-EtOH, que no fue representada en las imágenes de circuitos. Ambos productos de la K-EtOH fueron recirculados al proceso – eventualmente después de una apropiada desecación del etanol -.

Para los Ejemplos calculados se estableció como base una mezcla de materiales en bruto a base de materiales en bruto de C₄ obtenibles en el mercado. La corriente de materiales en bruto de 10 t/h contenía 28 % en masa de isobuteno y 35 % en masa de 1-buteno.

A partir de esta corriente, el isobuteno debería hacerse reaccionar lo más completamente que fuese posible en un producto de ETBE con un contenido de etanol de aproximadamente 5 % en masa. Además, el isobuteno debería ser separado químicamente mediante la síntesis de ETBE, siempre y cuando que se pueda preparar un producto de 1-buteno en una cantidad de 3 t/h con una pureza mayor que 99,5 %. Esto corresponde a un rendimiento de 1-buteno de aproximadamente 85 %. En el producto de 1-buteno deberían presentarse como máximo 2.000 ppm de isobuteno. En la Tabla 2 se confrontó la composición de la corriente de materiales en bruto de C₄ con la deseada especificación del 1-buteno que resulta como producto secundario. La cantidad empleada de etanol fue de 2.426 a 2.545 kg/h (es decir, un exceso molar de 5 a 11 %, compárese más abajo) con un contenido de agua de 1 % en masa.

Tabla 2: Composición de la corriente de materiales en bruto de C₄ y la especificación del 1-buteno (en % en masa)

Componente	Alimentación de C ₄		1-buteno	
	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]
Isobutano	500	5,0	3	0,2
1-Buteno	3.500	35,0	2.990	99,5
cis-2-Buteno	1.400	14,0		0,0
trans-2-Buteno	800	8,0		0,0
Isobuteno	2.800	28,0	6	0,2
n-Butano	1.000	10,0	1	0,1
Suma	10.000	100	3.000	100

Seguidamente se calcularon tres variantes de procedimiento que son diversamente bien apropiadas para resolver el problema establecido.

La variante A más sencilla era un proceso de una sola etapa, que debería servir como comparación. Según la Fig. 6 se hicieron reaccionar el etanol y el isobuteno en un escalón de reacción R-a hasta llegar al equilibrio. En la etapa de destilación K-b1 el ETBE fue separado como producto de colas (II). La columna tenía 50 etapas teóricas y se hizo funcionar con una relación de reflujo de 0,8. El material destilado de esta columna era un azeótropo de C₄ y EtOH, a partir el cual el etanol se había separado por lavado p.ej. con agua en una columna de extracción K-f2. El material refinado de la columna de extracción K-f2 fue aportado a una columna de C₄ K-c1, en la que se separaron por la parte superior isobutano, isobuteno y 1-buteno. El material destilado IV de la K-c1 fue conducido directamente a otra columna K-i1, en la que se separó predominantemente isobutano a través de la parte superior. Como producto de colas se obtuvo una fracción rica en 1-buteno, que contenía la mayor parte del isobuteno que no había reaccionado en R-a.

El 1-buteno preparado con la variante A contenía 1,91 % de isobuteno, véase la Tabla 3, y no alcanzaba por lo tanto el valor preestablecido como objetivo de 2.000 ppm. Además de esto, el exceso molar de etanol en la fracción de afluencia del R-a en el caso de la variante A fue limitado a aproximadamente 5 % (en el Ejemplo 2.426 kg/h), puesto que el EtOH en exceso podía ser separado como un azeótropo solamente en la parte superior de la columna K-b1. De esta manera, se encontró en el producto de ETBE ya 5,2 % de EtOH. Se formaron 5.113 kg/h de un producto de ETBE con una pureza de 93,6 %.

Una mejora del proceso fue investigada como variante B y se representa en la Fig. 7. Con el fin de desplazar el equilibrio más aún en dirección hacia el ETBE, detrás de la columna K-b1 se conectó otro reactor R-b2, que hacía reaccionar el isobuteno restante con el etanol separado en K-b1 por la parte superior como un azeótropo D-b1. Al reactor se le pudo aportar, con el fin de aumentar el grado de conversión, una corriente adicional de EtOH de 200 kg/h. El ETBE formado adicionalmente frente a la variante A fue separado en otra destilación de C₄/ETBE adicional K-b3. En este caso, toda la corriente de C₄ tuvo que ser destilada por la parte superior una segunda vez; el consumo de energía de la K-b3 era por lo tanto casi de igual magnitud que el de la K-b1. A continuación, se recorrieron la extracción K-f2 y la destilación de 1-buteno K-c1 y K-i1 como en la variante A. Entonces, el producto de 1-buteno, con menos de 2.000 ppm de isobuteno, alcanzó escasamente la especificación exigida del producto. A causa del mayor grado de conversión del isobuteno, se formaron 5.340 kg/h de un producto de ETBE (variante A: 5.113 kg/h) con una pureza de 93,7 %. El consumo total de energía de la instalación era, frente a la variante A, no obstante mayor en aproximadamente un 13 %.

En la variante C del procedimiento conforme al invento según la Fig. 8 se intercaló en el circuito una segunda etapa de reacción, destilación y extracción R-d1, K-e1 y K-h2, con una segunda aportación de EtOH como en la variante B, entre las dos columnas de C₄ K-c1 y K-i1. Esto tenía la ventaja de que la mayor parte de la aportación III de la K-c1 resultó como producto de colas V y solamente fue destilada una segunda vez la parte de la corriente de C₄, que debía ser tratada en K-i1 para formar 1-buteno puro. En el caso presente, el consumo de energía de la K-f2 en el caso de la variante B es casi el doble del consumo de energía de la K-e1 en el caso de la variante C. Era desventajoso en el caso de la variante C el hecho de que tenía que ser prevista una segunda columna de extracción K-h2. Puesto que el caudal de paso a través de R-d1, K-e1 y K-h2 era sin embargo menor que la mitad del caudal de paso a través de la K-b3 en el caso de la variante B, los costos totales de inversión resultaron correspondientemente más bajos.

La cantidad de isobuteno en el producto de 1-buteno estaba situada en el Ejemplo calculado manifiestamente en un valor menor que 2.000 ppm. La cantidad y la composición del producto de ETBE obtenido eran, en el caso de conducción de retorno de la corriente VII a la primera etapa de reacción a), muy similares a la variante B.

La Tabla 3 muestra los grados de conversión alcanzados de las tres variantes. Mientras que en la variante A se malograba claramente la calidad exigida del producto de 1-buteno, en los dos procedimientos de dos etapas B y C se calculó un producto secundario ajustado a las especificaciones. El grado de conversión de isobuteno aumentado fue alcanzado en el caso de ambas variantes por medio de una separación por destilación del producto de reacción ETBE delante de una segunda etapa de reacción y por lo tanto mediante un consumo de energía aumentado. Mediante la disposición conforme al invento de la segunda etapa de reacción en la variante C entre las dos columnas de C₄ K-c1 y K-i1, la cantidad de la corriente que se había de destilar adicionalmente fue reducida sin embargo a menos que la mitad. Esto conducía a unos manifiestos ahorros en el caso del consumo de energía y de las inversiones.

Tabla 3: Grados de conversión y calidades del 1-buteno de las tres variantes

	Variante A, de una etapa	Variante B, de dos etapas	Variante C, de dos etapas
Isobuteno en la alimentación [kg/h]	2.800	2.800	2.800
Alimentación de etanol (neta) [kg/h]	2.426	2.545	2.548
Isobuteno después de la etapa 1 [kg/h]	133,1	149,1	149,1
Grado de conversión de la etapa 1 [%]	95,2	94,7	94,7
Isobuteno después de la etapa 2 [kg/h]		6,6	5,6
Grado de conversión de la etapa 2 [%]		95,6	96,2
Grado de conversión total [%]	95,2	99,8	99,8
Isobuteno en el 1-buteno [ppm]	19.130	1.957	1.833
Pureza del 1-buteno [%]	97,8	99,5	99,5

En la Tabla 4 se recopilan las cifras calculadas de consumo de energía de la totalidad de las tres variantes. En todos los circuitos el consumo de energía de las columnas K-b1, K-c1 y K-i1 era casi idéntico. La variante A tenía ciertamente el más bajo consumo de energía total, pero se malograba la especificación del producto. En el caso de la variante B en la parte de ETBE se tuvo que destilar a través de la parte superior la cantidad doble de C₄, y su consumo de energía era por lo tanto alrededor de 13 % más alto que en el caso de la variante A. En comparación

con esto, la variante C mostró una vía para conseguir el solicitado grado de conversión del isobuteno con un consumo de energía aumentado solo en aproximadamente un 6 %.

Tabla 4: Consumo de energía de las tres variantes

	Variante A, de una etapa	Variante B, de dos etapas	Variante C, de dos etapas
Q de K-b1 [kW]	1.284	1.287	1.287
Q de K-EtOH [kW]	126	122	155
Q de K-b3 [kW]		1.267	
Q de K-c1 [kW]	3.510	3.501	3.580
Q de K-e1 [kW]			593
Q de K-i1 [kW]	3.813	3.680	3.674
Q total [kW]	8.733	9.857	9.289
Consumo suplementario ΔQ frente a la variante A [%]	0	12,9	6,4

- 5 En la Tabla 5 se representan las calidades calculadas del ETBE, como se pueden obtener con las variantes A, B y C.

Tabla 5: Calidades del ETBE de las tres variantes

	Variante A, de una etapa	Variante B, de dos etapas	Variante C, de dos etapas
Afluencia de etanol (total) [kg/h]	2.426	2.545	2.548
Exceso molar de EtOH %	5,5	10,7	10,8
EtOH en el ETBE [% en masa]	5,2	5,0	5,1
ETBE en el ETBE [% en masa]	93,6	93,8	93,8
Cantidad de ETBE [kg/h]	5.113	5.340	5.318

- 10 De la Tabla 5 se puede deducir que con las variantes A, B y C se pudieron obtener unas calidades similares del ETBE, siendo la calidad del ETBE según la variante A, en lo que se refiere a los contenidos de etanol y de ETBE, en cada caso más alta o respectivamente más baja que en el caso de las variantes B y C, y por lo tanto era peor. Puesto que con la variante A, tal como se puede deducir de la Tabla 3, se podía obtener como producto secundario solamente un 1-buteno relativamente impurificado, las variantes B o C han de ser preferidas a pesar del más alto consumo de energía. De los resultados enumerados en la Tabla 4 se puede deducir que la variante C conforme al invento tenía un consumo de calor manifiestamente más pequeño que la variante B, y por consiguiente constituye la variante más favorable desde el punto de vista energético en relación con la calidad del ETBE y del 1-buteno.

Las denominaciones en las Fig. 1 hasta Fig. 8 tienen los siguientes significados:

- 20 (a) Conversión química parcial de isobuteno en productos
 (b) Separación del producto procedente de (a) en una fracción II que contiene ETBE y en hidrocarburos de C₄ III
 (c) Separación por destilación de III en IV y V
 (d) Eterificación de isobuteno con etanol VI
 (e) Separación de una corriente (VII) que contiene ETBE
 (i) Separación de 1-buteno
- 25 I Mezcla técnica de hidrocarburos
 II Fracción que contiene ETBE
 III Hidrocarburos de C₄ remanentes
 IV Fracción que contiene 1-buteno e isobuteno
 30 V Fracción exenta de isobuteno, que contiene 2-butenos y n-butanos
 VI Etanol
 VII Corriente que contiene ETBE
 VIII Hidrocarburos de C₄ procedentes de la etapa e) o respectivamente h)
- 35 D-b1 Material destilado de la K-b1
 D-b3 Material destilado de la K-b3
 D-c1 Fase acuosa procedente del decantador de la K-c1
 D-e1 Producto de cabezas de la K-e1
 D-i1 Material destilado de K-i1, fase orgánica
 40 D-i2 Compuestos de bajo punto de ebullición
 E-f1 Parte de afluencia del agente de extracción
 E-f2 Parte de salida del agente de extracción
 E-h1 Parte de afluencia del agente de extracción

	E-h2	Parte de salida del agente de extracción
	K-b1	Destilación
	K-b3	Destilación
5	K-c1	Columna para la separación de los hidrocarburos de C ₄
	K-e1	Columna para la separación del éter
	K-f2	Columna de extracción
	K-h2	Columna de extracción
	K-i1	Columna para la separación de 1-buteno
10	K-i2	Columna para la separación de isobutano
	R-a	Reactor
	R-a1	Reactor
	R-a2	Reactor
	R-b2	Reactor de eterificación (Ejemplo comparativo)
	R-d1	Reactor de eterificación
15	S-i1	1-Buteno
	S-i2	Isobutano
	W-b1	Evaporador situado en la parte inferior
	W-b2	Condensador
20	W-b3	Evaporador situado en la parte inferior
	W-b4	Condensador
	W-c1	Evaporador situado en la parte inferior
	W-c2	Condensador
	W-e1	Evaporador situado en la parte inferior
	W-e2	Condensador
25	W-i1	Evaporador situado en la parte inferior
	W-i2	Condensador
	W-i3	Evaporador situado en la parte inferior
	W-i4	Condensador

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación del etil-terc.-butil-éter (ETBE) a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos de C₄ I, que contienen por lo menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, caracterizado por las etapas siguientes del procedimiento:
- 5 a) reacción de partes del isobuteno, contenido en la mezcla técnica, con etanol en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar ETBE,
- b) separación de los hidrocarburos de C₄ III que no han reaccionado, procedentes de la fracción de descarga de la etapa a), por procedimientos térmicos de separación mediando obtención de una fracción II que contiene ETBE,
- 10 c) separación por destilación de los hidrocarburos de C₄ III en una fracción IV, que contiene por lo menos 1-buteno e isobuteno, y en una fracción V casi exenta de isobuteno, que contiene por lo menos 2-butenos y n-butano,
- d) reacción renovada del isobuteno contenido en la fracción IV con etanol VI en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar ETBE,
- 15 e) separación de los hidrocarburos de C₄ VIII que no han reaccionado a partir de la fracción de descarga de la etapa d) mediando obtención de una fracción VII que contiene ETBE, siendo tratada la fracción de hidrocarburos de C₄ VIII, obtenida en la etapa e), por destilación en una o varias columnas de destilación, para formar un 1-buteno, que tiene un contenido de isobuteno menor que 2.000 ppm en peso.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa d) se lleva a cabo de manera tal que por lo menos uno de los escalones de reacción se lleva a cabo como una destilación reactiva.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque
- 25 la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa d) se lleva a cabo en por lo menos dos escalones de reacción, siendo llevado a cabo por lo menos el último escalón de reacción como una destilación reactiva.
4. Procedimiento con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque
- 30 en la etapa d) el último escalón de reacción se lleva a cabo como una destilación reactiva, en la que se lleva a cabo la etapa e).
5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque
- a continuación de la etapa e), las cantidades residuales de etanol, existentes en los hidrocarburos de C₄, se separan por lavado con agua en una etapa de extracción.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa a) se lleva a cabo de tal manera que por lo menos un escalón de reacción se lleva a cabo como una destilación reactiva.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque
- 40 la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa a) se lleva a cabo en por lo menos dos escalones de reacción, siendo llevado a cabo por lo menos el último escalón de reacción como una destilación reactiva.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque
- 45 en la etapa a) el último escalón de reacción se lleva a cabo como una destilación reactiva, en la que se lleva a cabo la etapa b).
9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque
- 50 entre las etapas b) y c) tiene una etapa f) del procedimiento, en la que, a partir de los hidrocarburos de C₄ III obtenidos como producto de cabezas, las cantidades residuales del etanol se separan por lavado con agua en una etapa de extracción con agua.
10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado porque
- 55 en las etapas a) y/o d) del procedimiento por lo menos un reactor se hace funcionar en un modo de funcionamiento de bucle.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado porque los hidrocarburos insaturados múltiples veces, contenidos en las corrientes de hidrocarburos de C₄, se hidrogenan catalíticamente en una etapa de purificación adicional, que se conecta delante de una o varias de las etapas a), b), c) o d) del procedimiento.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la hidrogenación de los compuestos insaturados múltiples veces se efectúa en por lo menos dos escalones de reacción, siendo llevado a cabo por lo menos el último escalón de reacción en presencia de 0,05 hasta 100 wppm de CO.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo como etapa adicional de purificación entre las etapas b) y c) del procedimiento.
- 20 14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado porque la reacción en la etapa a) se lleva a cabo de tal manera que el grado de conversión del isobuteno en la etapa a) del procedimiento es superior a un 70 %.
- 25 15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado porque en el caso de la reacción del isobuteno con etanol se emplea como catalizador de carácter ácido una resina intercambiadora de iones.
- 30 16. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizado porque la corriente VII que contiene el terc.-butil-éter, obtenido en la etapa e) del procedimiento al realizar la separación de los hidrocarburos de C₄ VIII, y el etanol que eventualmente no ha reaccionado, se conducen de retorno total o parcialmente en las etapas a) y/o b).
- 30 17. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizado porque en las etapas a) y/o d) del procedimiento se emplea un etanol, que contiene de 0,05 a 1 % en masa de ETBE como agente de desnaturalización.

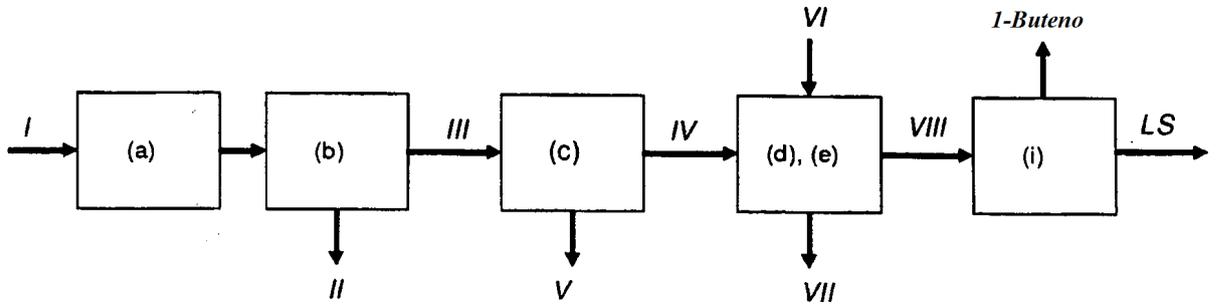


Fig. 1

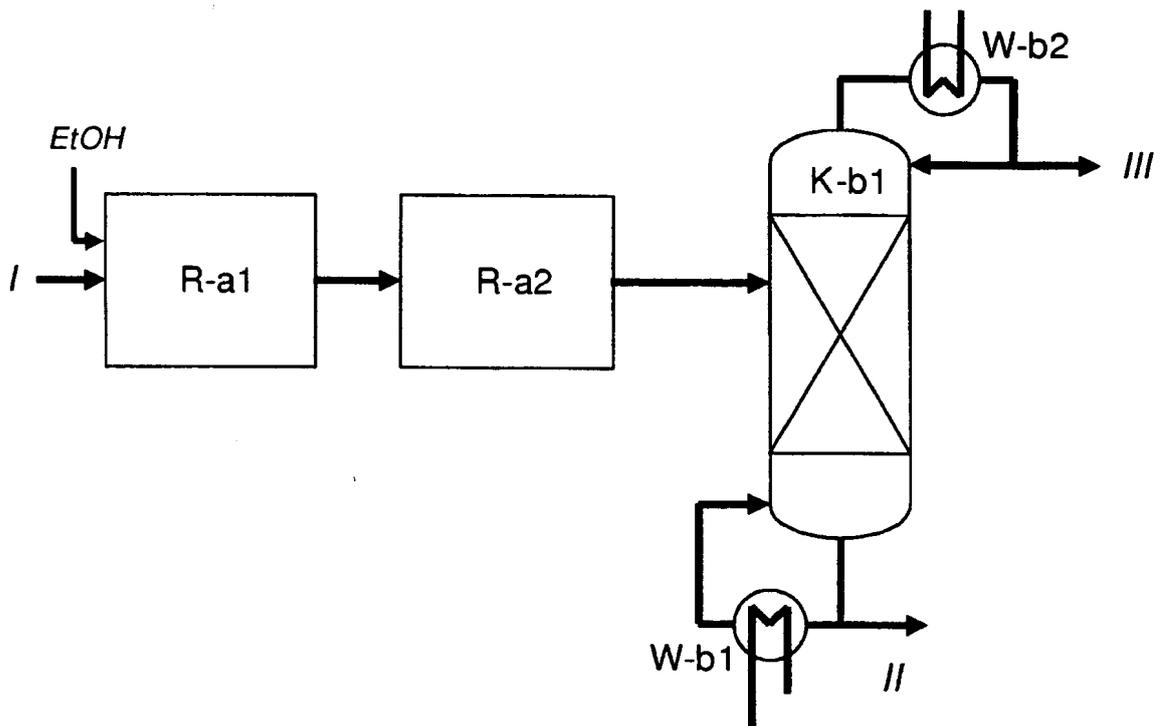


Fig. 2

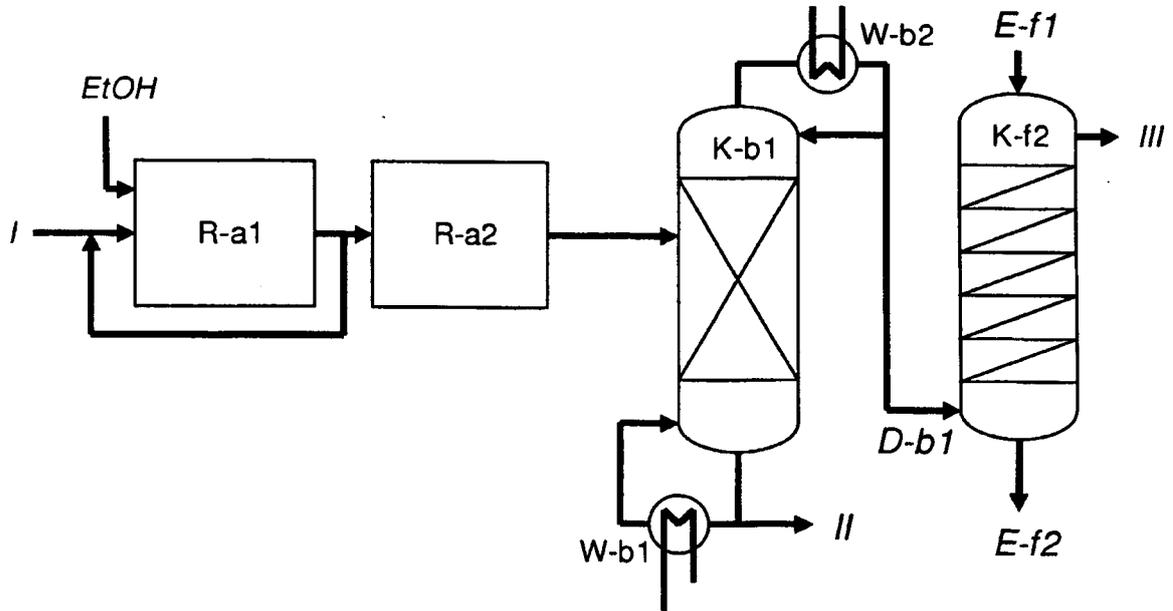


Fig. 3

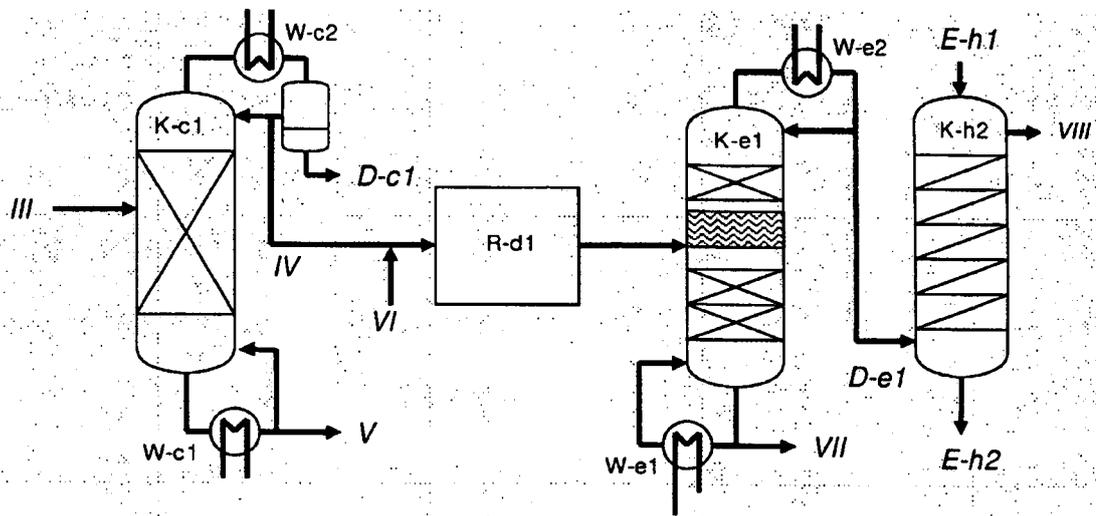


Fig. 4

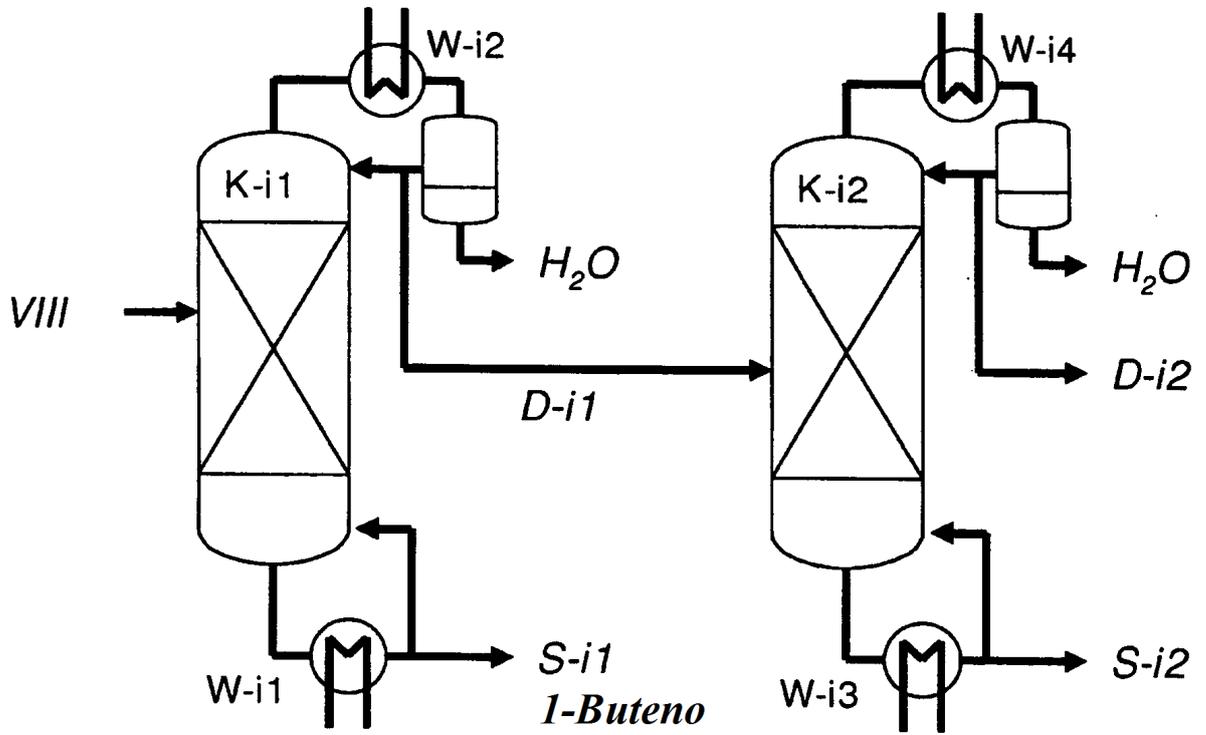


Fig. 5

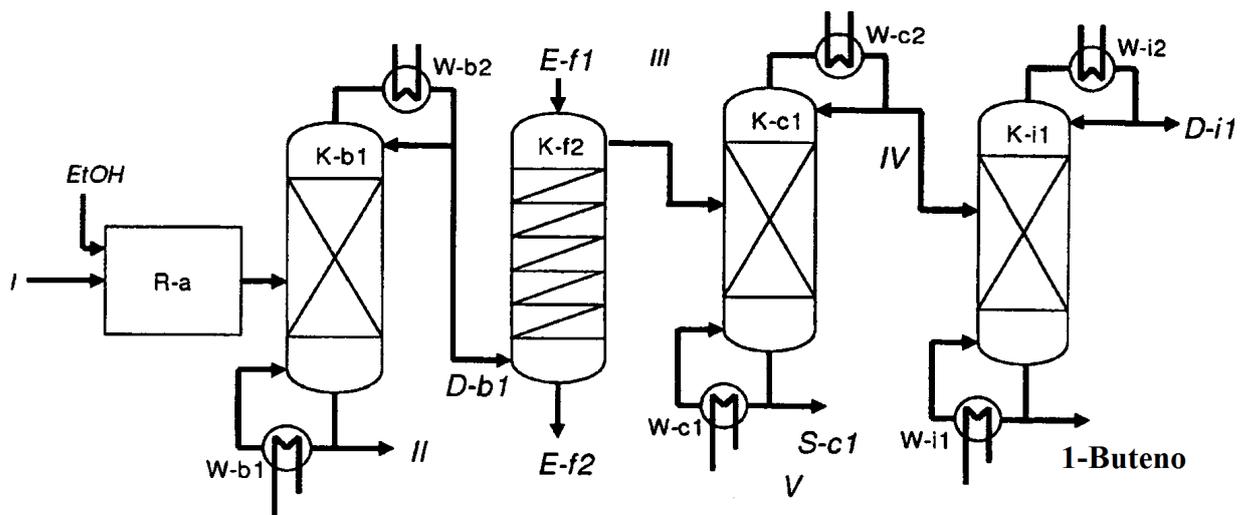


Fig. 6

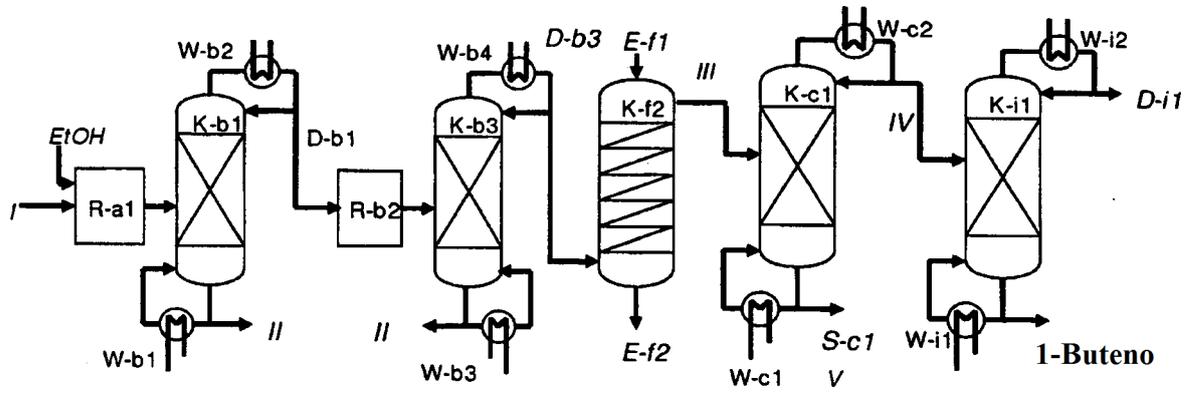


Fig. 7

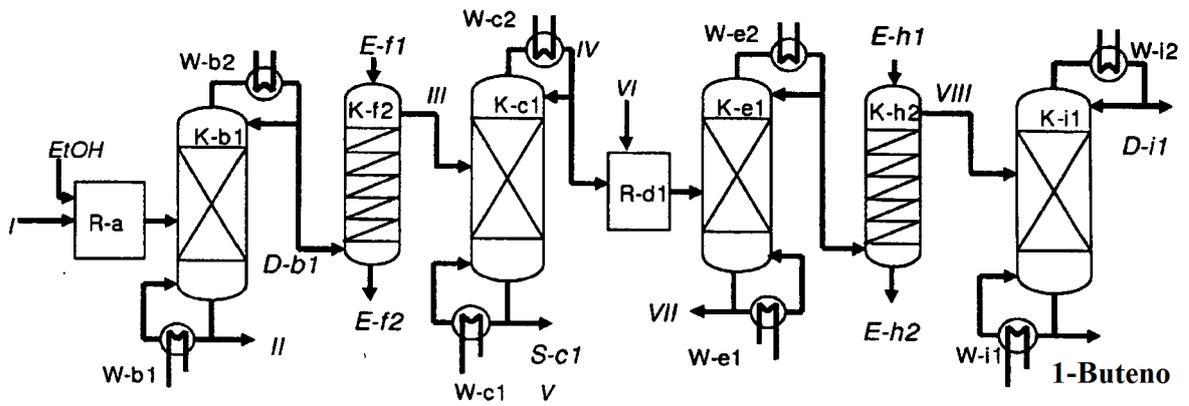


Fig. 8