(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 385 676**

(51) Int. CI.:
C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07729028 .6**
(96) Fecha de presentación: **11.05.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2041049**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de 3-metil-but-1-eno**

(30) Prioridad:
11.07.2006 DE 102006031964

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.07.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.07.2012

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

(72) Inventor/es:
KAIZIK, Alfred;
WIESE, Klaus-Diether;
MASCHMEYER, Dietrich;
HESS, Dieter;
BÜSCHKEN, Wilfried y
NIERLICH, Franz

(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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de 3-metil-but-1-eno

La presente invención se refiere la preparación de 3-metilbut-1-eno mediante una síntesis de al menos tres etapas a partir de una corriente de hidrocarburos que presenta isobuteno.

Las olefinas C_5, en particular metilbutenos, son materiales de partida codiciados en la industria. En particular, 2-metil-but-1-eno es un material de partida utilizado a menudo en la industria de los perfumes y para la preparación de isopreno. 3-metil-but-1-eno puede utilizarse, en teoría, como monómero o comonómero para la preparación de polímeros o bien copolímeros. Prácticamente no se conocen copolímeros de 3-metil-but-1-eno preparados de forma industrial, dado que 3-metil-but-1-eno no está disponible en grandes cantidades. En principio, 3-metil-but-1-eno está contenido ciertamente en fracciones C_5 tales como, p. ej., gasolina ligera. No obstante, el contenido en 3-metil-but-1-eno en fracciones de este tipo asciende sólo a aproximadamente 1 a 5% en masa. Además, el aislamiento de 3-metil-but-1-eno a partir de fracciones de este tipo es relativamente complejo.

En el estado conocido de la técnica se describen algunos procedimientos para la preparación de 3-metil-but-1-eno. Los metilbutenos pueden prepararse industrialmente, p. ej. mediante reacciones de metátesis. Así, el documento DE 199 32 060 describe la preparación de pentenos y metilbutenos partiendo de una corriente de hidrocarburos que presenta olefinas C_4.

En numerosas solicitudes japonesas de Mitsubishi Chemical Industry, así, p. ej., en JP 62-108827 se describe la preparación de 3-metilbut-1-eno mediante hidrogenación parcial de isopreno.

En el documento US 6.570.033 se describen complejos de bifosfito-metales que pueden emplearse para la hidroformilación de un gran número de olefinas. Entre otros, se describe también que el isobuteno puede ser hidroformilado. No se menciona la preparación de 3-metilbut-1-eno.

En el documento WO 2005/080302 se describe la preparación de olefinas con 8 a 12 átomos de carbono a partir de olefinas con 4 a 6 átomos de carbono mediante metátesis. En este procedimiento se hidroformila primeramente una corriente de hidrocarburos C_4, los productos de la hidroformilación se hidrogenan y, a partir de los alcoholes obtenidos, se separa agua. En el caso de la hidroformilación del producto refinado I descrito en el ejemplo, que presenta 28,10% en masa de 1-buteno y 45,54% en masa de isobuteno, se obtiene una mezcla de productos que sólo presenta 3% en masa de 3-metilbutanal. Se renunció a la hidrogenación para dar 3-metilbutan-1-ol, y para la preparación de 3-metilbut-1-eno a partir de 3-metilbutan-1-ol se empleó en su lugar un 3-metilbutan-1-ol comercial.

El documento WO 2005/080302 da a conocer un procedimiento en el que una corriente de hidrocarburos que presenta isobuteno se aporta a una hidroformilación, y en el que se hidroformila el isobuteno en presencia de un catalizador de rodio para dar un aldehído. El documento WO 2005/080302 está orientado a la preparación de olefinas de cadena más larga mediante metátesis bajo separación de etileno, pero no a la preparación 3-metilbut-1-eno. El objetivo del documento WO 2005/080302 no es, por lo tanto, la hidroformilación de mezclas ricas en isobuteno para dar 3-metilbutanal, sino la preparación de n-pentanal. En D1 se renuncia a la hidrogenación para formar 3-metilbutan-1-ol, y para la preparación 3-metilbut-1-eno a partir de 3-metilbutan-1-ol se empleó en su lugar un 3-metilbutan-1-ol comercial, con el fin de emplear en la metátesis el 3-metilbut-1-eno obtenido a partir del anterior.

Marchetti et al. [M Marchetti et al: A protein-rhodium complex as an efficient catalyst for two-phase olefin hydroformylation. Tetrahedron Lett. 41 (2000), 3117-3720] y el documento WO 2005/02840 demuestran que es posible la hidroformilación de isobuteno.

Con ninguno de los procedimientos descritos en el estado conocido de la técnica es posible, de manera sencilla y con conversiones satisfactorias, preparar 3-metilbut-1-eno a partir de corrientes con contenido en hidrocarburos C_4 técnicas habituales.

Por lo tanto, misión de la presente invención era habilitar un procedimiento sencillo y rentable para la preparación

de 3-metilbut-1-eno a partir de corrientes con contenido en hidrocarburos C_4 que se encuentran técnicamente a disposición en grandes cantidades, que evite una o varias de las desventajas de los procedimientos descritos en el estado conocido de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró ahora que 3-metilbut-1-eno se puede preparar de manera sencilla a partir de corrientes de hidrocarburos técnicas, aportando una corriente de hidrocarburos, que presenta al menos 70% en masa de isobuteno en relación con las olefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos, a una hidroformilación en la que isobuteno se hidroformila en presencia de un catalizador de rodio, el 3-metilbutanal obtenido se hidrogena para formar 3-metilbutan-1-ol y a partir del 3-metilbutan-1-ol se separa agua.

Por consiguiente, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de 3-metilbut-1-eno a partir de una corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno, el cual se caracteriza porque

a) una corriente de hidrocarburos II, que presenta al menos 70% en masa de isobuteno en relación con las olefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos y que se obtuvo a partir de la corriente de hidrocarburos I o que es idéntica a ésta, se aporta a una etapa del procedimiento de la hidroformilación en la que el isobuteno se hidroformila en presencia de un catalizador de rodio,
b) el aldehído obtenido en la etapa a) a partir de la hidroformilación de isobuteno se hidrogena para formar el correspondiente alcohol y,
c) a partir del al menos un alcohol obtenido en la etapa b) del procedimiento se prepara, mediante disociación de agua, 3-metilbut-1-eno.

La ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención estriba en que a partir de corrientes de hidrocarburos C_4 que se encuentran a disposición a gran escala técnica en grandes cantidades se puede preparar de manera sencilla 3-metilbut-1-eno. Si las corrientes de hidrocarburos empleadas contienen una concentración elevada adecuada en isobuteno, estas corrientes de hidrocarburos pueden ser aportadas directamente a la hidroformilación. Si se emplean corrientes de hidrocarburos que presentan una concentración menor que 70% en masa de isobuteno en relación con las olefinas contenidas en la corriente, a partir de éstas se pueden obtener de manera sencilla y mediante procedimientos experimentados a gran escala técnica, corrientes de hidrocarburos con una concentración adecuada.

Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean corrientes de hidrocarburos que presentan una elevada concentración en isobuteno, entonces se puede renunciar a un complejo tratamiento posterior del 3-metilbut-1-eno contenido en la etapa c) del procedimiento. Este es particularmente el caso cuando se emplea isobuteno puro, o una corriente de hidrocarburos que presenta más de 99% en masa de isobuteno, referida a las olefinas C_4 contenidas.

El 3-metilbut-1-eno preparado de acuerdo con la invención o bien una mezcla que presenta 3-metilbut-1-eno preparada de acuerdo con la invención tiene, además, la ventaja de que éste puede ser empleado directamente, en particular sin procesos de purificación complejos, en un procedimiento de copolimerización catalizado por metaloceno, en el que se copolimeriza 3-metilbut-1-eno con eteno o propeno, en particular con eteno. Esto es sorprendente, dado que en el caso del uso directo de 3-metilbut-1-eno adquirible en el comercio se puede observar a menudo una intensa disminución de la actividad del catalizador.

La invención saca provecho de los procedimientos, en sí conocidos, de la hidroformilación, hidrogenación y separación de agua de olefinas. Mediante la concatenización de acuerdo con la invención de las distintas etapas de reacción para formar un procedimiento para la preparación de 3-metilbut-1-eno se consiguen las ventajas mencionadas.

El procedimiento de acuerdo con la invención y los productos preparados con el mismo se describen a continuación a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos no sólo deben comprender los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener extrayendo valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en lo que sigue se citan documentos, su contenido debe pertenecer por completo al contenido de divulgación del presente documento.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de 3-metilbut-1-eno a partir de una corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno se caracteriza porque

a) una corriente de hidrocarburos II, que presenta al menos 70% en masa de isobuteno en relación con las olefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos y que se obtuvo a partir de la corriente de hidrocarburos I o que es idéntica a ésta, se aporta a una etapa del procedimiento de la hidroformilación en la que el isobuteno se hidroformila en presencia de un catalizador de rodio,

b) el aldehído obtenido en la etapa a) a partir de la hidroformilación de isobuteno se hidrogena para formar el correspondiente alcohol y,

c) a partir del al menos un alcohol obtenido en la etapa b) del procedimiento se prepara, mediante disociación de agua, 3-metilbut-1-eno.

Preferiblemente, en la etapa a) del procedimiento se emplea una corriente de hidrocarburos II que presenta al menos 85% en masa, preferiblemente 95% en masa y, de manera particularmente preferida, 98% en masa de isobuteno, referido a las olefinas contenidas. Puede ser particularmente ventajoso emplear una corriente de hidrocarburos II que presente al menos 85% en masa, preferiblemente 95% en masa, de manera particularmente preferida 98% en masa y, de manera muy particularmente preferida, 99% en masa de isobuteno, referido a la masa total de la corriente de hidrocarburos. Puede ser muy particularmente ventajoso utilizar como corriente de hidrocarburos isobuteno puro. Mediante el uso de una corriente de hidrocarburos II que presenta una proporción lo más elevada posible de isobuteno, en la etapa c) del procedimiento puede obtenerse una corriente que presenta 3-metilbut-1-eno que sólo contiene unos pocos productos secundarios/impurezas y que puede ser aportada directamente como precursor a una polimerización/copolimerización.

Las corrientes de hidrocarburos I o II que presentan isobuteno, que pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden proceder de las fuentes más diversas. La fuente más importante para olefinas C_4 es el corte C_4 de la gasolina de craqueo procedente de instalaciones de craqueo al vapor. A partir de ella, después de la extracción del butadieno (p. ej. mediante destilación por extracción) o de su hidrogenación selectiva para formar una mezcla de n-butenos se prepara una mezcla de hidrocarburos (producto refinado I o craqueo C_4 hidrogenado) que habitualmente contiene isobuteno, 1-buteno y los dos 2-butenos. Otra materia prima para olefinas C_4 es el corte C_4 procedente de instalaciones de FCC (craqueo catalítico en lecho fluido). Olefinas C_4, preparadas mediante síntesis de Fischer-Tropsch, son asimismo un material de partida adecuado después de la hidrogenación selectiva del butadieno contenido en ella para formar n-butenos. Además de ello, materiales de partida adecuados pueden ser mezclas de olefinas que se obtienen mediante deshidrogenación de hidrocarburos C_4 o mediante reacciones de metátesis, u otras corrientes de olefinas técnicas.

En calidad de corriente de hidrocarburos I o II puede emplearse, en particular, una mezcla que presenta olefinas con 3 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente, en calidad de corriente de hidrocarburos I o II, en particular en calidad de corriente de hidrocarburos II, se emplean aquellas mezclas que presentan exclusivamente hidrocarburos C_4. En calidad de corriente de hidrocarburos I o II puede emplearse, en particular, una mezcla que presente isobuteno y butenos lineales o se componga de éstos. En calidad de corriente de hidrocarburos I o II, en particular en calidad de corriente de hidrocarburos I, puede emplearse preferiblemente un corte C_4 elegido de refinado I, craqueo C_4 selectivamente hidrogenado, cortes C_4 procedentes de instalaciones de FCC u olefinas C_4 preparadas mediante síntesis de Fischer-Tropsch. En calidad de corriente de hidrocarburos I se emplean preferiblemente aquellos cortes C_4 técnicos que presentan un contenido en isobuteno mayor que 3% en masa, preferiblemente mayor que 10% en masa y, de manera particularmente preferida, mayor que 20% en masa.

A menudo, la corriente de hidrocarburos I que ha de emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un contenido en isobuteno que no corresponde a la especificación para la corriente de hidrocarburos II. En este caso, antes de la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente una etapa 1) del procedimiento en la que a partir de la corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno se obtiene una corriente de hidrocarburos II con una elevada concentración en isobuteno, que es aportada a la etapa a) del procedimiento.

Si la corriente de hidrocarburos I presenta, junto a olefinas, también dienos, en particular 1,3-butadieno, entonces, en una etapa previa antes de la etapa 1) del procedimiento propiamente dicha, se puede separar la mayor parte del butadieno. En este caso, los dienos pueden separarse, p. ej., mediante extracción o destilación por extracción de la corriente de hidrocarburos I, o los dienos contenidos en la corriente de hidrocarburos I pueden hidrogenarse

selectivamente para formar butenos lineales, p. ej. hasta una concentración residual de aprox. 2000 ppm en masa. Queda remanente en ambos casos una corriente de hidrocarburos I que no presenta ninguno o como máximo 2000 ppm en masa de dienos.

Como etapa 1) del procedimiento son adecuados todos los procedimientos que posibilitan la concentración de isobuteno en corrientes de hidrocarburos. Así, la etapa 1) del procedimiento puede presentar, p. ej., una o varias etapas de separación térmicas en las que se separan otros compuestos que no sean isobuteno. Etapas de separación térmicas de este tipo pueden ser, p. ej., destilaciones. Así, a partir de una corriente de hidrocarburos I la cual, p. ej., presenta junto a isobuteno, también 1-buteno, 2-buteno, butano e isobutano, a excepción del 1-buteno, se separan de isobuteno, mediante destilación, todas las otras sustancias acompañantes mencionadas. Si la relación en masa de 1-buteno a isobuteno en una corriente de hidrocarburos I de este tipo asciende, por ejemplo, a 1 hasta 3, basta con la separación por sí sola de todos los otros componentes a partir de la corriente de hidrocarburos I para obtener una corriente de hidrocarburos II que presenta una proporción de isobuteno de al menos 75% en masa en relación con las olefinas contenidas.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa 1) del procedimiento el isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos I se enriquece debido a que el 1-buteno contenido en la corriente de hidrocarburos I se transforma mediante isomerización, en particular mediante hidro-isomerización, en cis- o bien trans-2-buteno. Una hidro-isomerización de este tipo puede llevarse a cabo, p. ej., en una columna de destilación reactiva. La mezcla de reacción obtenida en la isomerización puede separarse entonces de manera sencilla térmicamente, preferiblemente mediante destilación, en una fracción que presenta isobuteno, que es obtenida como producto de cabeza en la destilación, y una fracción que presenta 2-butenos, que es obtenida como fracción de cola en la destilación. Un procedimiento para la hidro-isomerización, adecuado como etapa 1) del procedimiento, se describe, por ejemplo por la OXENO Olefinchemie GmbH en el documento WO 03/035587.

La fracción que presenta isobuteno, así obtenida, puede aportarse en forma de corriente de hidrocarburos II a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención. La corriente de hidrocarburos II, obtenida en esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, presenta preferiblemente una proporción de isobuteno, referida a la masa de la corriente de hidrocarburos II, de al menos 75% en masa, preferiblemente de 75 a 98% en masa y, de manera particularmente preferida, de 80 a 95% en masa.

Otra posibilidad de llevar a cabo la etapa 1) del procedimiento puede consistir en hacer reaccionar químicamente isobuteno o uno o varios de los compuestos contenidos en la corriente de hidrocarburos I para formar compuestos que se puedan separar fácilmente de otros componentes en la corriente de hidrocarburos I. La separación puede tener lugar, de nuevo, térmicamente o, p. ej., por medios mecánicos tales como, p. ej., mediante filtración, en el caso de que en la reacción se obtenga un sólido. Si en la reacción el isobuteno se hace reaccionar para formar un compuesto, entonces se prepara preferiblemente un compuesto a partir del cual se pueda obtener de nuevo de manera sencilla isobuteno.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo una etapa 1) del procedimiento que presenta las etapas del procedimiento

1a) reacción de isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno con un compuesto V para obtener un producto P,
1b) separación del producto P de la corriente de hidrocarburos I,
1c) disociación del producto P en isobuteno y compuesto V y
1d) separación del isobuteno del compuesto V, obteniendo una corriente de hidrocarburos II.

En la realización de las etapas 1a) y/o 1c) del procedimiento puede ser ventajoso emplear al menos una columna de destilación reactiva. Mediante el empleo de una columna de destilación reactiva se puede aumentar la conversión separando producto de forma continua durante la reacción a partir de la mezcla de reacción y desplazando así el equilibrio.

Preferiblemente, en la etapa 1a) del procedimiento se emplea un compuesto V que se elige de agua y alcohol, en particular metanol o etanol. Preferiblemente, mediante la reacción con agua del isobuteno contenido en la corriente

de hidrocarburos I se prepara terc-butanol (TBA), el cual puede ser separado de manera sencilla, p. ej. térmicamente, preferiblemente mediante destilación, de la corriente de hidrocarburos I. Mediante una disociación de TBA puede obtenerse a partir del mismo de nuevo isobuteno y agua. P. ej., mediante separación térmica del agua del isobuteno se obtiene una corriente de hidrocarburos II que contiene casi exclusivamente isobuteno. La preparación de TBA a partir de corrientes de hidrocarburos que presentan isobuteno es conocida desde hace tiempo. También la disociación de TBA para formar isobuteno y agua es conocida desde hace tiempo.

La reacción de la corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno con agua puede tener lugar, p. ej., tal como en los documentos WO 99/33775, DE 30 25 262, DE 103 30 710 o EP 1 616 848 y los documentos citados en ellos. A los derechos de patente antes mencionados se remite expresamente y su divulgación debe quedar comprendida por el contenido de divulgación de la presente invención.

La reacción de isobuteno con agua tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 30 a 120ºC, preferiblemente a una temperatura de 35 a 70ºC. Si la reacción tiene lugar en varios reactores conectados consecutivamente, entonces puede ser ventajoso hacer funcionar a éstos con diferentes temperaturas. Por ejemplo, en el caso de cuatro reactores conectados consecutivamente, el primero se puede hacer funcionar a una temperatura media de 67 a 70ºC, el segundo a una de 53 a 56ºC, el tercero a una de 42 a 46ºC y el cuarto reactor a 42 hasta 38ºC.

La reacción de acuerdo con la invención de isobuteno con agua puede llevarse a cabo a una presión igual o superior a la presión del vapor de la mezcla de hidrocarburos de partida, a la temperatura de reacción respectiva, preferiblemente a una presión inferior a 4 MPa. Con el fin de evitar problemas de evaporación en los reactores, la presión debería ser 0,2 a 0,4 MPa superior a la presión de vapor de la mezcla de reacción.

En calidad de catalizadores se emplean en el caso de la síntesis de TBA, preferiblemente resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido, de manera particularmente preferida resinas intercambiadoras de iones sólidas con grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno se utilizan como precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos ácido sulfónico. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Resinas fuertemente ácidas del tipo estireno-divinilbenceno se comercializan, 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, Lewatit K2611, Lewatit K2631, OC 1501, Lewatit K2671, Lewatit K2629 o Lewatit K2431. Los nombres comerciales o partes de los mismos pueden ser marcas registradas de los fabricantes.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las resinas intercambiadoras de iones se utilizan en el caso de la síntesis de TBA preferiblemente en su forma H. La capacidad intercambiadora de iones asciende en este caso preferiblemente a 2 hasta 7, en particular a 3 hasta 6 eq/kg (referido a resina usual en el comercio húmeda).

De manera muy particularmente preferida se emplean resinas macroporosas tales como, por ejemplo, Lewatit SCP 118, Lewatit SCP 108, Lewatit K2631, Amberlyst 15 o Amberlyst 35. Opcionalmente, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse como cuerpos moldeados tales como, por ejemplo, cilindros, anillos o esferas. El tamaño de grano de las resinas técnicas se encuentra, por lo general, entre 0,5 y 2 mm. Sin embargo, la granulometría también se puede elegir dentro de un intervalo más estrecho o más amplio. Así, por ejemplo, pueden emplearse también resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de grano muy unitario (resinas monodispersas).

La separación del TBA conforme a la etapa b), que se obtuvo en la etapa 1a) del procedimiento como producto P, puede tener lugar, p. ej., térmicamente. Preferiblemente, la mezcla de reacción, obtenida a partir de la etapa 1a) del procedimiento, es aportada a una columna de destilación que trabaja preferiblemente a o por debajo de la presión de la síntesis de TBA, pero al menos a una presión superior a 0,1 MPa. En el caso de la destilación, como producto de cabeza precipita una mezcla de hidrocarburos que se compone de isobuteno que no ha reaccionado y de hidrocarburos “inertes” incorporados con el precursor. Como producto de cola se obtiene una disolución acuosa

de terc-butanol. La ejecución y la puesta en funcionamiento de destilaciones de este tipo pertenecen al conocimiento del experto medio en la materia y no se explica aquí con mayor detalle.

Si la etapa 1a) del procedimiento se lleva a cabo utilizando una columna de destilación reactiva, la etapa 1b) del procedimiento puede integrarse en la etapa 1a) del procedimiento o llevarse a cabo al mismo tiempo con la etapa 1a) del procedimiento en la columna de destilación reactiva.

La mezcla de hidrocarburos separada puede elaborarse para formar otros productos valiosos. Por ejemplo, si el refinado I o el corte C_4 hidrogenado selectivamente se emplea como precursor, entonces el producto de cabeza contiene, junto a isobuteno que no ha reaccionado, butenos lineales así como isobutano y n-butano. A partir de esta mezcla puede separarse el isobuteno restante, p. ej. mediante reacción con alcohol para formar alquil-terc-butiléter. En el refinado remanente pueden hacerse reaccionar los butenos lineales – opcionalmente después de la separación de 1-buteno – para formar di-n-buteno y sus oligómeros superiores. Otro uso de la mezcla exenta de isobuteno es el tratamiento para formar 1-buteno puro.

Una parte de la disolución acuosa de terc-butanol obtenida puede devolverse (reciclarse) al proceso. La otra parte puede utilizarse como tal en la etapa 1c) del procedimiento o puede elaborarse, p. ej. térmicamente, sobre terc-butanol puro o un azeótropo a base de agua y terc-butanol.

La disociación del TBA conforme a la etapa 1c) del procedimiento puede tener lugar de manera en sí conocida. La disociación puede llevarse a cabo en la fase líquida en catalizadores de carácter ácido, en particular en resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido. Un procedimiento de este tipo lo describe el documento US-4.423.271. Si embargo, la disociación también se puede llevar a cabo en la fase gaseosa. Un procedimiento de este tipo en el que la disociación tiene lugar en óxidos de aluminio de carácter ácido se describe, p. ej., en el documento US 3.665.048. Preferiblemente, la disociación del TBA tiene lugar en al menos una columna de destilación reactiva. Un procedimiento de este tipo se describe en el documento EP 0 726 241. De manera particularmente preferida, la disociación del TBA tiene lugar en al menos un reactor de lecho fijo, el cual es hecho funcionar de forma casi isotérmica. Un procedimiento de este tipo se describe en el documento EP 1 489 062. Se remite expresamente a los derechos de patente antes mencionados, y su divulgación debe pertenecer al contenido de divulgación de la presente invención.

La etapa 1c) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva cabo, en el caso de la disociación del TBA, preferiblemente a una temperatura de 80 a 150ºC, preferiblemente de 100 a 120ºC. La presión asciende en el caso de la disociación del TBA preferiblemente a 0,5 hasta 2,5 MPa, eligiéndose la presión preferiblemente de un orden tal que el isobuteno resultante en los reactores o bien en las zonas de reacción de los reactores permanece disuelto en la mezcla de reacción, sin formación de una fase gaseosa, casi por completo y esencialmente de forma homogénea.

Como catalizadores se emplean en el caso de la disociación del TBA, preferiblemente resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido tal como se describieron arriba para la preparación de TBA.

La separación del isobuteno conforme a la etapa 1d) del procedimiento puede tener lugar tal como se describe en los documentos US 4.423.271, US 3.665.048, EP 0 726 241 o EP 1 489 062. Preferiblemente, la separación del agua tiene lugar tal como se describe en el documento EP 1 489 062 en al menos dos columnas. El tratamiento de la mezcla de reacción, obtenida a partir de la disociación de TBA, tiene lugar preferiblemente debido a que a partir del producto extraído del reactor en una primera columna por encima de la cabeza, la parte predominante del isobuteno se separa en forma de un azeótropo de isobuteno/agua. A partir del producto de cabeza de la primera columna puede obtenerse un isobuteno casi anhidro después de una separación de una parte del agua, p. ej. mediante separación de fases, mediante destilación azeótropa en una segunda columna. La ejecución y la puesta en funcionamiento de destilaciones de este tipo pertenecen al conocimiento del experto medio en la materia y no se explica aquí con mayor detalle.

El isobuteno, así obtenido, puede aportarse en forma de corriente de hidrocarburos II a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención. La corriente de hidrocarburos II, obtenida en esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, presenta preferiblemente una proporción de isobuteno, referido a la

masa de la corriente de hidrocarburos II, de al menos 85% en masa, preferiblemente de 90 a 99,99% en masa y, de manera particularmente preferida, de 95 a 99,8% en masa.

En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa 1) del procedimiento el isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos I es convertido, mediante la reacción del isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos I con alcohol, en alquil-terc-butiléter (ATBE), el cual puede ser separado de manera sencilla p. ej., térmicamente, preferiblemente por destilación, de la corriente de hidrocarburos I. Mediante una disociación del ATBE se puede obtener a partir de ello, de nuevo, isobuteno y alcohol. P. ej., mediante separación térmica del alcohol del isobuteno se obtiene entonces una corriente de hidrocarburos II que contiene casi exclusivamente isobuteno. La preparación de ATBE, en particular de metil-terc-butiléter (MTBE) y etil-terc-butiléter (ETBE), a partir de corrientes de hidrocarburos que presentan isobuteno mediante reacción de éstas con metanol o bien etanol es conocida desde hace tiempo. También la separación de ATBE, en particular de MTBE o ETBE, para formar isobuteno y los correspondientes alcoholes es conocida desde hace tiempo.

Para la reacción de isobuteno con alcoholes, en particular con metanol para formar metil-terc-butiléter, se desarrollaron diversas variantes del procedimiento (véase: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Versión en línea, 2004, Wiley & Sons, Clave metil-terc-butiléter y la bibliografía allí citada; Obenaus, Fritz; Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie (1980), 33(6), 271-275; documentos DE 26 29 769; DE 28 53 769). Los documentos EP 0 048 893 y DE 25 21 964 describen procedimientos para la preparación de ATBE. En los documentos US 3.726.942, US 3.846.088, US 4.334.964, US 4.544.776, DE 30 15 882 y WO 2004/007412 se describen procedimientos para la preparación de MTBE, y los documentos EP 0 071 032, DE 10 2005 062699 y DE 10 2005 062722 describen procedimientos para la preparación de ETBE. Todos los procedimientos mencionados pueden emplearse como etapa 1a) del procedimiento en el procedimiento de acuerdo con la invención. A los derechos de patente antes mencionados se remite expresamente y su divulgación debe pertenecer al contenido de divulgación de la presente invención.

La reacción del isobuteno en la corriente de hidrocarburos I en la etapa 1a) del procedimiento puede llevarse a cabo en uno o varios reactores. Preferiblemente, se emplean al menos dos reactores de lecho fijo. En calidad de reactores pueden emplearse reactores de lecho fijo habituales tales como, p. ej., reactores de haces de tubos, reactores de lecho fijo adiabáticos o reactores en circuito. Éstos pueden hacerse funcionar con o sin retorno parcial, pudiendo eventualmente refrigerarse la corriente de retorno.

Los reactores se hacen funcionar preferiblemente a temperaturas de 10 a 160ºC, preferiblemente de 30 a 110ºC y, de manera particularmente preferida, de 60 a 80ºC. La presión en los reactores, en particular en los reactores de lecho fijo, asciende preferiblemente a 0,5 hasta 5 MPa, de preferencia a 1 hasta 2 MPa.

La relación molar de alcohol a isobuteno asciende preferiblemente a 10 hasta 1 a 0,9 hasta 1, preferiblemente de 5 a 1 hasta 1 a 1 y, de manera particularmente preferida, de 2 a 1 hasta 1 a 1.

En calidad de catalizador se emplea, en la preparación de ATBE en la etapa 1a) del procedimiento, preferiblemente un material sólido que no sea soluble en la mezcla de materiales de partida ni en la mezcla de productos, con centros de carácter ácido en su superficie. El catalizador no debería entregar bajo condiciones de reacción sustancias de carácter ácido a la mezcla de productos, ya que esto podría conducir a pérdidas de rendimiento. La actividad de los catalizadores se elige preferiblemente de manera que, bajo condiciones de reacción, catalizan la adición de alcohol a isobuteno, pero apenas la adición a butenos lineales. Además, los catalizadores no deberían en la medida de lo posible o deberían sólo poco catalizar la oligomerización de butenos lineales y la formación de dialquiléter a partir de dos moléculas del alcohol empleado.

En calidad de catalizadores sólidos pueden utilizase, por ejemplo, zeolitas, bentonitas activadas con ácidos y/o arcillas, óxidos de zirconio sulfonados, montmorillonitas o resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido. Un grupo de catalizadores de carácter ácido, preferido en el procedimiento de acuerdo con la invención, son resinas intercambiadoras de iones sólidas, en particular aquellas con grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos

aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno pueden utilizarse en calidad de precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos ácido sulfónico. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o contracción y capacidad de intercambio pueden variarse por el proceso de preparación.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa 1a) del procedimiento en la preparación de ATBE pueden emplearse las resinas intercambiadoras de iones en su forma H. Resinas fuertemente ácidas del tipo estireno-divinilbenceno se comercializan, 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, Lewatit K2611, K2621, OC 1501.

El volumen de poros asciende preferiblemente a 0,3 hasta 0,9 ml/g, en particular a 0,5 hasta 0,9 ml/g. El tamaño de grano de la resina asciende preferiblemente a 0,3 mm hasta 1,5 mm, en particular a 0,5 mm hasta 1,0 mm. La granulometría puede elegirse dentro de un intervalo más estrecho o más amplio. Así, pueden emplearse, por ejemplo, resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de grano muy unitario (resinas monodispersas). La capacidad del intercambiador de iones asciende, referido a la forma de suministro, preferiblemente a 0,7 hasta 2,0 eq/l, en particular a 1,1 hasta 2,0 eq/l o bien, preferiblemente, a 0,5 hasta 5,5 mol/kg, en particular a 0,8 hasta 5,5 mol/kg (los datos para la capacidad en mol/kg se refieren a la resina intercambiadora de iones secada en cada caso hasta constancia de peso en corriente de nitrógeno caliente, p. ej. a 105ºC).

En una forma de realización preferida de la etapa 1a) del procedimiento, la adición del alcohol al isobuteno se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido, de modo que se lleva a cabo al menos una etapa de reacción como destilación reactiva. De manera particularmente preferida, la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa 1a) del procedimiento se lleva a cabo en al menos dos etapas de reacción, llevándose a cabo preferiblemente al menos una, de manera particularmente preferida la última etapa de reacción, como destilación reactiva. En el o los reactores de lecho fijo se prepara en este caso primeramente, en un catalizador ácido a partir de la corriente de hidrocarburos I y el alcohol, una mezcla de reacción que, en relación con su concentración en isobuteno, alcohol y terc-butiléter, se encuentra cerca del equilibrio termodinámico. La conversión del isobuteno asciende en este caso preferiblemente a más de 90%. Esta mezcla se alimenta a la columna de destilación reactiva en la siguiente/última etapa de reacción, en donde se hace reaccionar una parte adicional del isobuteno para formar éter.

La columna de destilación reactiva puede hacerse funcionar, preferiblemente, a presiones, medidas en la cabeza de la columna, de 0,3 a 2,5 MPa, preferiblemente de 0,5 a 1,5 MPa y, de manera particularmente preferida, de 0,7 a 1,0 MPa. La reacción del isobuteno con alcohol para dar el correspondiente butil-éter terciario tiene lugar en la destilación reactiva preferiblemente a una temperatura de 10 a 140ºC, de preferencia de 40 a 90ºC y, de manera particularmente preferida, de 60 a 80ºC (temperatura en la zona de la columna en la que se encuentra el catalizador. La temperatura del fondo de la columna puede ser claramente superior).

La mezcla de reacción obtenida a partir de la etapa 1a) del procedimiento se aporta a la etapa 1b) del procedimiento para la separación del ATBE como producto P de la corriente de hidrocarburos I restante. Puede ser ventajoso liberar de impurezas al ATBE en la etapa 1b) del procedimiento de la forma más completa posible, en particular de olefinas o hidrocarburos.

La etapa 1b) del procedimiento puede ejecutarse como etapa del procedimiento independiente. Preferiblemente, la etapa 1a) del procedimiento se lleva a cabo térmicamente, en particular en forma de una destilación de una o varias etapas. La ejecución y la puesta en funcionamiento de destilaciones de este tipo pertenece al conocimiento del experto medio en la materia y no se explica aquí con mayor detalle.

Sin embargo, la etapa 1b) del procedimiento puede también estar ya contenida en la etapa 1a) del procedimiento, cuando en la etapa 1a) del procedimiento se emplee como última etapa de reacción una destilación reactiva. En este caso, en calidad de producto de cola de la columna de destilación se obtiene ATBE, el cual puede ser

purificado eventualmente a través de una o de varias destilaciones ulteriores. En este caso, la etapa 1b) del procedimiento se lleva a cabo al mismo tiempo que la etapa 1a) del procedimiento en la columna de destilación reactiva. El ATBE se obtiene como producto de cola de la destilación reactiva y puede continuar elaborándose mediante etapas de destilación ulteriores. La corriente de hidrocarburos I restante está contenida esencialmente en el producto de cabeza en el caso de la destilación reactiva.

Una separación completa del ATBE del alcohol empleado no es absolutamente necesaria en la etapa 1b) del procedimiento. Más bien, es posible emplear el ATBE obtenido después de la separación de la corriente de hidrocarburos I restante, es decir, en particular ETBE o MTBE, que todavía contiene alcohol, directamente en la etapa 1c) del procedimiento. De este modo se puede renunciar a una compleja etapa de purificación.

La disociación de ATBE tal como, p. ej., MTBE o ETBE conforme a la etapa 1c) del procedimiento para la obtención de isobuteno puede tener lugar, en general, en dos variantes diferentes. Por una parte, la disociación puede ejecutarse en la fase líquida en resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido tales como se describen, por ejemplo, en los documentos DE 35 09 292 A1 o bien DE 36 10 704 A1, o en óxidos de aluminio de carácter ácido tal como se dan a conocer, por ejemplo, en el documento DD 240 739 A1. Por otra parte, la reacción de disociación puede llevarse a cabo en la fase de gas/líquido en una columna de destilación reactiva combinada en catalizadores de carácter ácido, así divulgada en el documento EP 0 302 336 A1 o DE 4 322 712. En el documento EP 0 302 336 A1 se describe la separación de metanol a partir de MTBE en una resina de intercambio de iones de carácter ácido que está situada en el fondo de la columna. En el documento DE 4 322 712, el éter terciario se aporta a una columna de destilación reactiva por encima de la zona de reacción, sirviendo la parte de refuerzo de la columna para la purificación del isobuteno, mientras que en la parte accionada de la columna se separa metanol del azeótropo de MTBE-metanol. Preferiblemente, la disociación del ATBE tiene lugar como se describe en el documento EP 1 149 814, y la separación de MTBE tal como se describe en el documento WO 04/018393 y los documentos allí citados. Otra posibilidad, si bien menos preferida, es llevar a cabo la disociación de ATBE en la fase gaseosa. Todos los procedimientos mencionados pueden emplearse como etapa 1c) del procedimiento en el procedimiento de acuerdo con la invención. A los derechos de patente antes mencionados se remite expresamente y su divulgación debe pertenecer al contenido de divulgación de la presente invención.

La disociación de ATBE puede llevarse a cabo en uno o en varios reactores. En el caso de utilizar varios reactores, éstos pueden estar conectados en serie o en paralelo o, tanto en serie como también en paralelo entre sí. Pueden emplearse diferentes tipos de reactores tales como, por ejemplo, reactores de lecho fijo o reactores de haces de tubos o reactores Kettler. El o los reactores pueden hacerse funcionar de forma isotérmica, politrópica o adiabática, en flujo lineal o con reciclaje externo.

La etapa 1c) del procedimiento se lleva a cabo en el caso de la disociación de ATBE, en particular de MTBE o ETBE, preferiblemente a una temperatura de 60 a 200ºC, de preferencia de 80 a 125ºC y, de manera particularmente preferida, a una temperatura de 105 a 115ºC. En el caso de utilizar varios reactores, las temperaturas pueden ser iguales o diferentes independientemente una de otra. La presión a la que se lleva a cabo la etapa 1c) del procedimiento asciende preferiblemente a 0,1 hasta 1,0 MPa, de preferencia a 0,3 hasta 0,7 MPa. En calidad de catalizador se emplea preferiblemente una resina intercambiadora de cationes, en particular una resina intercambiadora de cationes con grupos ácido sulfónico.

En una forma de realización preferida de la etapa 1c) del procedimiento, la disociación del ATBE se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter ácido de manera que al menos una etapa de reacción se lleve a cabo como destilación reactiva. De manera particularmente preferida, la disociación en la etapa 1c) del procedimiento se lleva a cabo en al menos dos etapas de reacción, en donde preferiblemente al menos una, de manera particularmente preferida la última etapa de reacción se lleva a cabo como destilación reactiva.

El intervalo de trabajo preferido de la destilación reactiva se encuentra en una presión entre 0,1 y como máximo 1 MPa, de preferencia a una presión de 0,3 hasta 0,7 MPa. Si como catalizador se utiliza, p. ej., una resina intercambiadora de cationes, se ha de contar, a una temperatura superior a 125ºC, con una disociación considerable de grupos ácido sulfónico de la superficie de la resina, de modo que se manifiesta paulatinamente una desactivación del catalizador. En este caso se aconseja no sobrepasar una temperatura de reacción de 105 a

115ºC.

En calidad de catalizador pueden utilizarse, en el caso de la disociación de ATBE en la etapa 1c) del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular aquellas resinas intercambiadoras de iones que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno se utilizan en calidad de precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos ácido sulfónico. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Resinas fuertemente ácidas del tipo estireno-divinilbenceno se venden, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst A15, Amberlyst A35, Amberlyst 36, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit K2431, Lewatit K2441, Lewatit K2621, Lewatit K2629, Lewatit K2641.

Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o contracción y capacidad de intercambio pueden variarse mediante el proceso de preparación. Opcionalmente, también pueden emplearse resinas intercambiadoras de cationes macroporosas comerciales que están modificadas mediante intercambio parcial de iones o mediante desulfonación térmica.

Si en la etapa 1c) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo una destilación reactiva, pasan preferiblemente a emplearse envases para múltiples usos catalíticos estructurados tal como se describen, por ejemplo, en los documentos US 5 348 710, EP 0 950 433, EP 0 428 265, EP 433 222. Envases estructurados de este tipo en el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden adquirir, por ejemplo, en el comercio como Katapak® de Sulzer AG, Katamax® de la razón social Koch-Glitsch o Multipak® de Montz GmbH. Éstos se preparan, p. ej., a partir de chapas, preferiblemente a partir de acero negro, acero noble, Hastelloy, cobre o aluminio o bandas de tejidos estructuradas.

La mezcla de reacción obtenida a partir de la etapa 1c) del procedimiento se aporta a la etapa 1d) del procedimiento para la separación del isobuteno del compuesto V.

La etapa 1d) del procedimiento puede ejecutarse como etapa del procedimiento independiente. En este caso, preferiblemente se lleva a cabo de forma térmica, en particular como una destilación de una etapa o de varias etapas. La ejecución y el funcionamiento de destilaciones de este tipo pertenecen al conocimiento del experto medio en la materia y no se explica aquí con mayor detalle.

La etapa 1d) del procedimiento puede estar contenida, sin embargo, también ya en la etapa 1c) del procedimiento, si en la etapa 1c) del procedimiento se emplea como última etapa de reacción una destilación reactiva. En este caso, como producto de cabeza de la columna de destilación se obtiene isobuteno que eventualmente puede purificarse a través de una o varias destilaciones ulteriores.

La corriente de hidrocarburos II obtenida a partir de la etapa 1d) del procedimiento puede emplearse como producto de partida en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención. La corriente de hidrocarburos II obtenida en este tipo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención presenta preferiblemente una proporción de isobuteno, referido a la masa de la corriente de hidrocarburos II de al menos 85% en masa, preferiblemente de 90 a 99,99% en masa y, de manera particularmente preferida de 95 a 99,8% en masa.

Etapa a) del procedimiento (hidroformilación)

En la etapa a) del procedimiento una corriente de hidrocarburos II que presenta al menos 70% en masa de isobuteno en relación con las olefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos y que se obtuvo a partir de la corriente de hidrocarburos I o que es idéntica a ésta se aporta a una hidroformilación en la que se hidroformila isobuteno en presencia de un catalizador de rodio.

La hidroformilación del isobuteno en la corriente de hidrocarburos II puede tener lugar en una etapa o en varias etapas. Si en la corriente de hidrocarburos están presentes, junto al isobuteno, otras olefinas, entonces para la

hidroformilación se requiere un catalizador que sea adecuado para hidroformilar el doble enlace de isobuteno.

Las olefinas posiblemente presentes en la corriente de hidrocarburos II se diferencian considerablemente en su reactividad en la hidroformilación. Por lo general, olefinas con dobles enlaces en posición terminal son más reactivas que olefinas con dobles enlaces en posición central y olefinas lineales son más reactivas que las ramificadas. Por consiguiente, 1-buteno es más reactivo que isobuteno, e isobuteno es más reactivo que los dos 2-butenos. Esta reactividad diferente puede aprovecharse con el fin de obtener una elevada proporción de productos que resultan mediante hidroformilación en posición terminal, es decir, a partir de isobuteno se obtiene esencialmente 3-metilbutanal y no 2,2-dimetilpropanal. Esta relación puede aprovecharse en el presente procedimiento en la medida en que en la hidroformilación sólo se hacen reaccionar las α-olefinas (1-buteno, isobuteno), en particular el isobuteno, pero no los 2-butenos para dar los correspondientes aldehídos. 2-butenos que eventualmente no han reaccionado pueden separarse de la mezcla de reacción obtenida a partir de la etapa a) del procedimiento y aportarse a un uso ulterior.

La hidroformilación conforme a la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente bajo condiciones tales que el isobuteno se hace reaccionar de la forma más selectiva posible para formar 3-metilbutanal. En calidad de catalizador se emplea por lo tanto en la etapa a) del procedimiento preferiblemente un catalizador de complejo de rodio, que presenta ligandos orgánicos de fósforo.

Como catalizadores pueden emplearse, por ejemplo, compuestos que presentan rodio y compuestos de fósforo orgánicos trivalentes, en particular fosfinas o fosfitos en calidad de ligandos. La reacción puede llevarse a cabo en el caso de utilizar fosfinas como componente de catalizador, en fase homogénea (análogamente al procedimiento UCC del documento EP 0 562 451) o en fase heterogénea (análogamente al procedimiento de Rhone-Poulenc-Ruhrchemie, documentos DE 026 27 354, EP 0 562 451). Debido a la reacción más sencilla, la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente conforme al primer procedimiento.

Las temperaturas de reacción en la hidroformilación ascienden preferiblemente a 70 hasta 150ºC, de preferencia de 100 hasta 130ºC. Las presiones del procedimiento ascienden preferiblemente a 2 hasta 20 MPa, de preferencia a 3 hasta 6 MPa. En calidad de agente de hidroformilación se emplea preferiblemente una mezcla a base de monóxido de carbono e hidrógeno en la relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno de 1 a 10 hasta 10 a 1, preferiblemente en la relación molar de 1,1 a 1 hasta 1 a 1,1 y, de manera particularmente preferida, de 1. La concentración de rodio en la mezcla de hidroformilación asciende preferiblemente a 5 hasta 500 ppm en masa, preferiblemente a 10 hasta 200 ppm en masa. Por cada mol de rodio se emplean preferiblemente de 1 a 50 moles, de preferencia 5 a 30 moles de ligando orgánico de fósforo. La reacción puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua. Sin embargo, se prefiere un modo de trabajo continuo.

Catalizadores adecuados son, por ejemplo, también catalizadores de complejos de rodio que contienen ligandos fosfito monodentados o polidentados. En calidad de ligandos o bien catalizadores complejos pueden emplearse, en particular, aquellos tal como se describen en los documentos EP 0 155 508 (UCC), EP 0 213 639 (UCC), EP 0 214 622 (UCC), EP 0 471 071 (BASF), EP 1 099 677 (OXENO), EP 1 099 678 (OXENO) o EP 1 201 675 (OXENO). Catalizadores de complejos de rodio particularmente bien adecuados con ligandos de fosfito monodentados son, por ejemplo, triarilfosfitos, cuyos grupos arilo presentan en posición orto con respecto al oxígeno del fosfito un grupo voluminoso, así como están también sustituidos en posición meta o para tal como, p. ej., tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito. Un tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito de este tipo se puede adquirir, por ejemplo, bajo el nombre comercial ALKANOX 240 de Great Lakes Chemical Corporation. La hidroformilación de isobuteno utilizando un sistema de catalizador que se compone de rodio y de un bifosfito se describe, por ejemplo, en los documentos de patente US 4.668.651, US 4.769.498 y WO 85/03702. A todos los documentos mencionados se remite expresamente, y su contenido de divulgación debe ser objeto de la presente descripción. De manera particularmente preferida, la hidroformilación se lleva a cabo en presencia de un ligando de fosfito monodentado, en particular en presencia de tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito en calidad de ligando.

Opcionalmente, la hidroformilación de las 1-olefinas puede llevarse a cabo en un sistema de múltiples fases, estando el precursor, el producto y el gas de síntesis dispersos en una fase de catalizador continua, bajo velocidades del tubo vacío elevadas. Procedimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos DE 199 25 384 A1 y DE 199 57 528 A1 a los que se remite aquí expresamente.

La hidroformilación de las α-olefinas puede llevarse a cabo en una etapa o en dos etapas. La realización de la hidroformilación en dos etapas es particularmente ventajosa cuando la corriente de hidrocarburos II presenta más de 5% en masa, preferiblemente más de 10% en masa y, en particular, entre 10 y 25% en masa de 1-buteno, referido a las olefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos II. En el caso de la hidroformilación en dos etapas, en el primer reactor se hace reaccionar predominantemente 1-buteno y en el segundo reactor, esencialmente, isobuteno. En ambos reactores pueden emplearse los mismos catalizadores o diferentes. En el caso de utilizar catalizadores iguales, es posible un tratamiento común del catalizador.

Después de la hidroformilación que se acaba de describir de isobuteno y, eventualmente, de 1-buteno en la etapa a) del procedimiento, permanecen en la corriente de hidrocarburos II eventualmente 2-butenos o hidrocarburos saturados presentes y, eventualmente, isobuteno y/o 1-buteno que no han reaccionado. Esta mezcla puede separarse de los aldehídos obtenidos y aportarse a un uso ulterior, p. ej. asimismo a una hidroformilación.

Opcionalmente, esta mezcla que contiene en calidad de olefinas principalmente 2-butenos puede oligomerizarse para formar predominantemente olefinas C_8, p. ej. utilizando catalizadores de lecho fijo con contenido en níquel.

A partir de las mezclas de hidroformilación obtenidas en la etapa a) del procedimiento puede separarse el catalizador según procedimientos conocidos. Por ejemplo, en el caso de procedimientos en los que el catalizador de rodio está presente de forma homogénea en la mezcla de reacción, el catalizador se puede separar térmicamente, p. ej. por destilación. En la reacción en fase heterogénea (dos fases líquidas), la separación del catalizador puede tener lugar, p. ej., mediante separación de fases (Ed. B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organic Compounds, Vol. 1. pág. 80, editorial VCH, 1996).

Las mezclas de hidroformilación pueden emplearse, preferiblemente después de una separación del catalizador, ya sea directamente en la etapa b) del procedimiento o bien pueden separarse en dos o más fracciones por destilación o con otros métodos de separación. En particular, puede ser ventajoso elaborar la mezcla de hidroformilación de manera que se obtengan una o varias fracciones que presenten esencialmente aldehídos.

Etapa b) del procedimiento (hidrogenación)

Las mezclas de hidroformilación, que preferiblemente están desprovistas de catalizador, o los aldehídos separados de ellas mediante un procedimiento de separación tal como, p. ej., destilación, o fracciones que presentan aldehído, se hidrogenan en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención. Mediante la hidrogenación, a partir de los aldehídos se forman los correspondientes alcoholes saturados, en particular a partir de la etapa a) del procedimiento se forma, a partir de 3-metilbutanal obtenido a partir de isobuteno, el alcohol 3-metilbutanol.

Para la hidrogenación pueden emplearse en la etapa b) del procedimiento, en calidad de catalizador, p. ej. catalizadores de níquel, cobre, cobre/níquel, cobre/cromo, cobre/cromo/níquel, zinc/cromo, níquel/molibdeno. Los catalizadores pueden estar exentos de soporte o las sustancias activas en la hidrogenación o bien sus precursores pueden estar incorporados sobre soportes tales como, por ejemplo, dióxido de silicio u óxido de aluminio. Catalizadores preferidos a los que se hidrogenan las mezclas de hidroformilación presentan en cada caso 0,3 a 15% en masa de cobre y níquel, así como en calidad de activadores 0,05 a 3,5% en masa de cromo y, ventajosamente, 0,01 a 1,6% en masa, preferiblemente 0,02 a 1,2% en masa de un componente alcalino sobre un material de soporte, preferiblemente óxido de aluminio y dióxido de silicio. Catalizadores de hidrogenación adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 326 674. Los datos cuantitativos se refieren al catalizador todavía no reducido. El componente alcalino es opcional. Los catalizadores se emplean ventajosamente en una forma en la que ofrezcan una escasa resistencia al flujo, p. ej. en forma de gránulos, nódulos o cuerpos moldeados tales como comprimidos, cilindros, productos extrudidos en forma de barra continua o anillos. Convenientemente, son activados antes de su empleo, p. ej. mediante calentamiento en la corriente de hidrógeno.

La hidrogenación, preferiblemente una hidrogenación en fase líquida, se lleva a cabo preferiblemente a una presión total de 0,5 a 50 MPa, preferiblemente de 1,5 a 10 MPa. Una hidrogenación en la fase gaseosa también puede llevarse a cabo a presiones menores, presentando entonces volúmenes de gas correspondientemente elevados. Si se emplean varios reactores de hidrogenación, las presiones totales pueden ser iguales o diferentes en los distintos

reactores dentro de los límites de presión mencionados. Las temperaturas de reacción pueden ascender, en el caso de la hidrogenación en la etapa b) del procedimiento en forma líquida o gaseosa, por norma general, a 120 hasta 220ºC, en particular a 140 hasta 180ºC. Hidrogenaciones de este tipo se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente DE 198 42 369 y DE 198 42 370 a las que aquí se remite expresamente.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de agua. El agua requerida puede estar contenida en la entrada del reactor. También es posible, sin embargo, alimentar agua en un lugar adecuado en el sistema de aparatos de hidrogenación. En el caso de la hidrogenación en fase gaseosa, el agua se aporta convenientemente en forma de vapor de agua, un procedimiento de hidrogenación preferido es la hidrogenación en fase líquida bajo adición de agua tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 100 62 448. De manera particularmente preferida, la hidrogenación se lleva a cabo a un contenido de agua de 0,05 a 10% en masa, en particular de 0,5 a 5% en masa, de manera muy particularmente preferida de 1 a 2,5% en masa. En este caso, el contenido en agua se determina en el producto extraído de la hidrogenación.

Las mezclas obtenidas de la hidrogenación pueden emplearse directamente en la etapa c) del procedimiento o pueden separarse, por destilación o con otros métodos de separación, en dos o más fracciones. En particular, puede ser ventajoso tratar la mezcla de hidrogenación de modo que se obtengan una o varias fracciones que presenten esencialmente alcoholes con el mismo número de átomos de carbono.

Si partiendo de un corte de hidrocarburos C_4 se hidroformila en posición interna una parte de las olefinas lineales contenidas en ella, puede ser conveniente separar total o parcialmente el 2-metilbutanol que resulta mediante hidrogenación.

Etapa c) del procedimiento (disociación de agua)

A partir de la mezcla de alcoholes obtenida después de la hidrogenación conforme a la etapa b) del procedimiento o bien de los alcoholes obtenidos o fracciones que presentan alcohol se preparan, en la etapa c) del procedimiento, mediante disociación con agua, las correspondientes 1-olefinas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la deshidratación puede llevarse a cabo en la fase gaseosa o en la fase mixta líquido/gas. La etapa c) del procedimiento puede llevarse a cabo en forma continua o discontinua. La etapa c) del procedimiento puede llevarse a cabo en catalizadores suspendidos o dispuestos en trozos en el lecho fijo. La disociación del agua se lleva a cabo, debido a la fácil separación de los productos de reacción, a partir de la mezcla de reacción, preferiblemente en catalizadores sólidos en el intervalo de temperaturas de 200 a 500ºC en la fase gaseosa o en la fase mixta gas/líquido. De manera particularmente preferida, se lleva a cabo una deshidratación en un catalizador dispuesto en el lecho fijo. Como catalizadores pueden utilizarse óxidos de los metales alcalinotérreos, del aluminio, indio, galio, del silicio, escandio, ytrio, lantano, titanio, zirconio, torio, así como de las tierras raras. También pueden emplearse óxidos mixtos y combinaciones de los óxidos anteriores. En el caso de algunos catalizadores, mediante la adición de óxidos de metales alcalinos puede ajustarse una determinada acidez.

A partir de la bibliografía científica se conocen, por ejemplo, los siguientes catalizadores adecuados:
NiO/Al_2O_3; CuO/Al_2O_3; Al_2O_3 (J. Mol. Catal. A. Chem. (1997), 121 (2 – 3), págs. 157-159); ZrO_2; ZrO_2 sulfatado (J. Mol. Cat. A. Chem (1997), 118 (1), págs. 88 – 89);
Al_2O_3; Co_2O_3; ThO_2; In_2O_3 (J. Catal. (1988), 110 (2), págs. 416 – 418);
HfO_2/ZrO_2 (J. Phys. Chem. (1980), 84 (1), 55 – 56);
Al_2O_3/Na_2O; ThO_2 (J. Catal. (1981), 68 (2), págs. 383 – 387);
ThO_2 (J. Org. Chem. (1967), 32 (11), 3386 – 3389);
La_2O_3 (Z. Phys. Chem. (1985), 144, págs. 157 – 163);
Ga_2O_3 (J. Org. Chem. (1977), 44 (13), págs. 2142 - 2145);
ThO_2; Al_2O_3 (J. Org. Chem. (1972), 37 (8), págs. 1240 - 1244);

Preferiblemente, la elección de los catalizadores y de las condiciones de reacción tiene lugar de modo que se evite ampliamente la formación de productos secundarios tales como, por ejemplo, de éteres, así como la isomerización

de las 1-olefinas formadas para formar olefinas con dobles enlaces en posición interna. Para la preparación de las 1-olefinas a partir de los alcoholes primarios mediante disociación de agua en la etapa c) del procedimiento se emplean, por lo tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente catalizadores de carácter básico o fuertemente básico. Los catalizadores empleados pueden presentar como componente principal óxido de aluminio (Al_2O_3) y/u óxido de zirconio (ZrO_2), así como óxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Como otros componentes, en el catalizador pueden estar contenidos dióxido de titanio, dióxido de silicio y/u óxido de torio con 0,01 a 3% en masa, preferiblemente 0,5 a 5% en masa.

La proporción de óxidos de metales de carácter básico (los hidróxidos se convierten en óxidos) en el catalizador asciende preferiblemente a 0,01 hasta 10% en masa, de manera particularmente preferida a 0,1 hasta 5% en masa, de manera especialmente preferida a 0,1 hasta 3% en masa. Óxidos de metales alcalinos preferidos son óxido de sodio y/u óxido de potasio. En calidad de óxidos de metales alcalinotérreos se emplean preferiblemente óxido de magnesio, estroncio y/o bario. De manera particularmente preferida, la disociación de agua tiene lugar en la etapa c) del procedimiento en un catalizador fijo, el cual se compone formalmente de óxido de aluminio y óxido de bario. En calidad de catalizador se utiliza en la etapa c) del procedimiento, de manera muy particularmente preferida, un óxido de γ-aluminio modificado con óxido de bario (BaO) el cual se compone formalmente de óxido de bario y óxido de aluminio.

Se prefieren óxidos de γ-aluminio con una superficie según BET de 80 a 350 m^2/g, preferiblemente de 120 a 250 m^2/g (determinada mediante absorción de N_2 conforme a la norma DIN 66131). Los catalizadores se preparan según métodos conocidos. Métodos habituales son, por ejemplo, precipitación, impregnación o rociado de un cuerpo de Al_2O_3 con una correspondiente disolución salina, y subsiguiente calcinación.

Asimismo, puede ser ventajoso emplear catalizadores tal como se describen en el documento DE 103 59 628 y que presentan una proporción de dióxido de zirconio de 80 a 99 partes en masa, de óxido de ytrio de 0,5 a 10 partes en masa y de óxidos de metales alcalinotérreos o alcalinos de 0,1 a 3 partes en masa.

Los catalizadores se emplean preferiblemente en forma de esferas, comprimidos, cilindros, productos extrudidos en forma barra o anillos.

En el caso de la disociación continua de agua pueden emplearse diversas variantes del procedimiento. La etapa c) del procedimiento puede llevarse a cabo, p. ej., de forma adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica, es decir, con una diferencia de temperaturas típicamente menor que 10ºC. La etapa del procedimiento puede llevarse a cabo en una o varias etapas. En este último caso, todos los reactores, convenientemente reactores de tubos, se hacen funcionar de forma adiabática o prácticamente isotérmica. Asimismo, es posible hacer funcionar uno o varios reactores de forma adiabática y los otros de forma prácticamente isotérmica. Preferiblemente, la disociación de agua se hace funcionar en flujo lineal. Sin embargo, también puede hacerse funcionar bajo retorno del producto. En el caso de un funcionamiento en flujo lineal, la solicitación específica del catalizador asciende a 0,01 hasta 30, preferiblemente a 0,1 hasta 10 kg de alcohol por cada kg de catalizador y por hora. En el caso de la disociación de agua conforme a la etapa c) del procedimiento, la temperatura en la capa del catalizador asciende preferiblemente a 200 hasta 450ºC, en particular a 250 hasta 350ºC. La disociación de agua (deshidratación) puede llevarse a cabo a presión reducida, sobrepresión o a presión normal.

El precursor de la etapa c) del procedimiento, es decir, el alcohol obtenido en la etapa b) del procedimiento, en particular 3-metilbutanol, puede conducirse en el reactor de deshidratación en forma pura o en dilución. Como agentes diluyentes pueden emplearse gases inertes o mezclas de gases tales como, por ejemplo, nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, gas de síntesis, metano o vapor de agua o disolventes orgánicos inertes bajo las condiciones de reacción que pueden ser fácilmente separados del producto extraído de la reacción.

Con el fin de alcanzar una selectividad lo más elevada posible para la formación de 1-olefina, se ha manifestado ventajoso aspirar sólo a una conversión parcial del alcohol empleado. Preferiblemente, la etapa c) del procedimiento se realiza de modo que la conversión en el flujo lineal asciende a 30 hasta 90%.

Como producto de la etapa c) del procedimiento se obtiene una mezcla que presenta al menos una 1-olefina, en

particular 3-metilbut-1-eno. Preferiblemente, en la etapa c) del procedimiento se obtiene una fracción que presenta 1-olefinas, a partir de la cual se separa 3-metilbut-1-eno. La mezcla de reacción puede separarse, eventualmente después de la separación del agua, por destilación en el alcohol de partida, olefinas y productos secundarios.

La mezcla de reacción se separa preferiblemente en fracciones que presentan la o las 1-olefinas resultantes, el o los alcoholes primarios y, eventualmente, productos secundarios tales como, por ejemplo, éteres o compuestos de carbonilo tales como, p. ej., aldehídos. La separación puede tener lugar, p. ej., mediante destilación. La fracción de olefinas obtenida después de la separación puede elaborarse opcionalmente para formar 3-metilbut-1-eno puro (menos de 0,1% en masa de sustancias extrañas). La fracción que presenta el alcohol, que no presenta el alcohol que no ha reaccionado, se devuelve preferiblemente a la deshidratación. Eventualmente, el aldehído que resulta como producto secundario durante la deshidratación puede utilizarse de nuevo después de la hidrogenación para formar el correspondiente alcohol y, por consiguiente, no condiciona ninguna pérdida de sustancias. La hidrogenación puede llevarse a cabo en un dispositivo de hidrogenación separado. Puede ser, sin embargo, ventajoso alimentar los aldehídos obtenidos como productos secundarios, en la hidrogenación (etapa b del procedimiento) antepuesta a la deshidratación. Mediante esta separación de los aldehídos a partir de la mezcla obtenida en la deshidratación, la subsiguiente hidrogenación y el retorno de los alcoholes obtenidos a la deshidratación pueden obtenerse en el caso de la deshidratación de acuerdo con la invención olefinas con una selectividad particularmente elevada.

Si el material de partida del procedimiento de acuerdo con la invención que se emplea en la etapa a) del procedimiento es, por ejemplo, una mezcla de hidrocarburos C_4 que presenta isobuteno y butenos lineales o que se compone de éstos, entonces se obtiene, después de la hidroformilación, hidrogenación y separación con agua (etapas a) a c) del procedimiento) una mezcla de olefinas C_5 que puede presentar las 1-olefinas, 3-metilbut-1-eno, 1-penteno y, eventualmente, 2-metilbut-1-eno y 2-metilbut-2-enos. 1-penteno tiene a la presión normal un punto de ebullición de 30ºC, 2-metilbut-1-eno uno de 31,2ºC, 2-metilbut-2-eno uno de 38ºC y 3-metilbut-1-eno uno de 20,1ºC. En virtud de los puntos de ebullición claramente diferentes, el 3-metilbut-1-eno puede separarse, después de la etapa c) del procedimiento, fácilmente por destilación de los otros isómeros que se presentan en la fracción de 1-olefina obtenida.

El 3-metilbut-1-eno obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse como monómero o comonómero para la preparación de oligómeros o polímeros. Además, puede utilizarse como compuesto de partida para la preparación de epóxidos, cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Además, puede utilizarse como agente de alquilación o como componente en reacciones eno.

3-metilbut-1-eno, que puede obtenerse en particular según el procedimiento de acuerdo con la invención, contiene preferiblemente menos que o igual a 10% en masa, preferiblemente menos que o igual a 1% en masa y, de manera particularmente preferida, de 0,001 a 1% en masa de 2-metilbut-1-eno, 2,2-dimetilprop-1-eno y/o 3-metilbut-2-eno. Una mezcla preferida contiene 3-metilbut-1-eno y 2-metilbut-1-eno, 2,2-dimetriprop-1-eno y/o 3-metilbut-2-eno, ascendiendo la proporción en masa de 3-metilbut-1-eno al menos a 90% en masa, y ascendiendo la proporción en masa de 2-metilbut-1-eno, 2,2-dimetilprop-1-eno y/o 3-metilbut-2-eno a menos de 10% en masa. Preferiblemente, la mezcla presenta al menos 99% en masa y, de manera particularmente preferida, de 99,000 a 99,999% en masa de 3-metilbut-1-eno y, preferiblemente, menos de o igual a 1% en masa y, de manera particularmente preferida, de 0,001 a 1% en masa de 2-metilbut-1-eno, 2,2-dimetilprop-1-eno y/o 3-metilbut-2-eno, sumándose las proporciones hasta 100%. 3-metilbut-1-eno o bien la mezcla puede utilizarse como monómero o comonómero en la polimerización. En particular, 3-metilbut-1-eno o bien la mezcla puede utilizarse como comonómero o comonómero de bloques en la polimerización/copolimerización de etileno o propileno. Mediante este uso del 3-metilbut-1-eno o bien de la mezcla pueden obtenerse los correspondientes polímeros, a saber homopolímeros, copolímeros y copolímeros de bloques.

Los siguientes ejemplos han de explicar el procedimiento de acuerdo con la invención pero sin limitar su alcance de aplicación que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

Ejemplo 1 (hidroformilación)

El ensayo se llevó a cabo en una instalación de ensayo consistente en un reactor de columna de burbujas, un

evaporador de capa fina y un dispositivo de destilación. El isobuteno se incorporó en la columna de burbujas en la parte inferior, junto con un exceso de gas de síntesis y un disolvente de alto punto de ebullición que contiene el catalizador. En la cabeza del reactor se separó el gas de síntesis que no había reaccionado. Las porciones líquidas (olefina residual, aldehídos, productos secundarios, disolvente de alto punto de ebullición, catalizador) se aportaron al evaporador de capa fina que se hizo funcionar a presión reducida, de modo que aquí se separó el aldehído formado junto con las olefinas que no habían reaccionado de los componentes de mayor punto de ebullición en los que estaba disuelto el catalizador. Como disolvente de alto punto de ebullición se empleó ftalato de dioctilo que se presentaba en el reactor con una proporción en peso del 20%, dado que al poner en marcha el ensayo no se presentaba ningún producto de alto punto de ebullición procedente del proceso y que durante la duración del ensayo también se formaría sólo poco. La concentración de rodio en el reactor ascendió a 30 ppm en masa de rodio y en calidad de ligando se añadió tris(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito, la relación molar de P/Rh ascendió a 20/1. La columna de burbujas se reguló a una temperatura constante de 115ºC desde el exterior a través de una envolvente doble, y la presión de trabajo se encontraba en 5,0 MPa de gas de síntesis.

En el caso de las condiciones de reacción arriba indicas se ajustó una afluencia de olefinas de 2 kg/h de isobuteno. El reactor de columna de burbujas tenía un volumen de 2,1 litros.

El balance las corrientes de sustancias proporcionó para el isobuteno y los metabolitos la siguiente distribución de producto en %:

Isobuteno	8,2
Aldehído piválico	0,1
3-metilbutanal	90,8
3-metilbutanol	0,3
Compuestos de alto punto de ebullición	0,6

La conversión de isobuteno ascendió a 92% con una selectividad hacia 3-metilbutanal, referida a isobuteno, del 99%.

Ejemplo 2: Hidrogenación de 3-metilbutanal

A partir del producto del Ejemplo 1 se separó por destilación el isobuteno que no había reaccionado. El resto remanente se fraccionó en productos de reacción y ftalato de dioctilo con pequeñas cantidades de compuestos de alto punto de ebullición. El destilado presentaba la siguiente composición:

Aldehído piválico	0,1
3-metilbutanal	99,1
3-metilbutanol	0,3
Compuestos de alto punto de ebullición	0,5

1 kg del destilado se mezclaron con 12 g de agua y se hidrogenaron en un autoclave con agitación de 2 l a 180ºC en 100 g de un catalizador de Cu/Cr/Ni sobre soportes de Al_2O_3. El catalizador contenía, referido al catalizador, 0,3% en masa de Cu, 4,5% en masa de Ni y 0,07% en masa de Cr y se preparó análogamente al Ejemplo 1 en el documento EP 0 326 674, en donde en lugar de un soporte de SiO_2 se empleó un soporte de Al_2O_3. Al cabo de 3 horas, la hidrogenación había finalizado. Después del enfriamiento, alivio de presión y separación por filtración del catalizador, se obtuvo un producto de hidrogenación con la siguiente composición (calculada de forma anhidra):

2,2-dimetilpropanol	0,1
3-metilbutanal	0,1
3-metilbutanol	99,3
Compuestos de alto punto de ebullición	0,5

Ejemplo 3: Preparación de un catalizador de deshidratación

Como material de soporte para la preparación de un catalizador de deshidratación se utilizó un óxido de γ-aluminio

de carácter ácido con un contenido en Na_2O menor que 300 ppm en masa de la razón social Axens. Este óxido de aluminio, con una superficie según BET de 225 m^2/g y un volumen de poros de 0,68 ml/g, se encontraba en forma de producto extrudido (cilindro con una longitud de 4 – 6 mm y un diámetro de 1,25 mm). En calidad de precursor de bario para la modificación de carácter básico del óxido de aluminio con óxido de bario (BaO) se empleó nitrato de bario $Ba(NO_3)_2$.

Antes de la aplicación de la sal de bario, el óxido de aluminio se secó primero a 90ºC durante 5 h en un armario de secado por aire circulante. 200 g del producto extrudido en forma de barra continua, secado, se impregnaron con ayuda de una boquilla de atomización, a continuación, en un tambor rotatorio (tambor de grageas) a la temperatura ambiente, con una disolución que consistía en 130 ml de agua y 5,19 g de nitrato de bario.

Después de la impregnación, el producto extrudido cargado con la sal de bario se secó primero a 110ºC durante 5 h en un armario de secado por aire circulante. La subsiguiente calcinación, en la que la sal de bario se transformó en óxido de bario o bien en un compuesto de bario/aluminio/oxígeno tuvo lugar en un reactor de lecho fluido en una corriente de aire durante 10 h a 450ºC. El catalizador final contenía 1,5% en masa de compuestos de bario, calculado como óxido de bario.

Ejemplo 4: Preparación de 3-metilbut-1-eno a partir de 3-metilbutan-1-ol

El 3-metilbutan-1-ol obtenido en el Ejemplo 2 se hizo reaccionar en un reactor de lecho fijo de paso continuo, eléctricamente caldeado, en el catalizador preparado según el Ejemplo 3. Antes de la entrada al reactor, el precursor líquido se evaporó a 220ºC en un evaporador antepuesto. A una temperatura de reacción de 340ºC se hicieron pasar, cada hora, 24 g de 3-metilbutan-1-ol a través de 15,1 g de catalizador en la fase gaseosa, correspondiente a un valor WHSV (siglas inglesas de velocidad espacial por hora en peso) de 1,59 h^{-1}. La presión de la reacción ascendió a 0,15 MPa. El producto gaseoso se enfrió en un refrigerador y se recogió en un colector de carga previa de vidrio. El producto tenía la siguiente composición, calculada de forma anhidra:

Componente	Contenido [% en masa]
3-metil-buteno-1	94,4900
3-metil-buteno-2	3,2157
2-metil-buteno-1	0,6985
Di-(3-metilbutil)-éter	0,1995
3-metil-butanol-1	0,9105
Compuestos de alto punto de ebullición	0,4858

Ejemplo 5: Purificación de 3-metilbut-1-eno

10,8 kg del producto obtenido en el Ejemplo 4 se separaron por destilación en una destilación fraccionada en un sistema de aparatos de laboratorio tal como se describe en lo que sigue. Los puntos de ebullición normales de los componentes participantes están recogidos en la siguiente tabla:

Componente	Punto de ebullición normal [ºC]
3-metil-buteno-1	20,0
3-metil-buteno-2	38,5
2-metil-buteno-1	31,2
Di-(3-metilbutil)-éter	130,9
3-metil-butanol-1	173,3
Compuestos de alto punto de ebullición	> 180

Como se puede reconocer con ayuda de los puntos de ebullición normales indicados, la mezcla tiene un intervalo de ebullición relativamente amplio. No se forman azeótropos, de modo que mediante una simple destilación en tandas, es posible una concentración de 3-metil-buten-1.

Para ello, se constituyó una columna de vidrio consistente en una burbuja de destilación con evaporador situado en el interior, 3 segmentos y condensador de cabeza. Los segmentos de la columna tenían un diámetro de 80 mm y

estaban equipados en cada caso con una guarnición de tejido de 1 m tipo Sulzer DX®. De acuerdo con los datos del fabricante, este tipo de guarnición tiene 20 etapas de separación teóricas por cada metro de guarnición, de modo que en conjunto se encontraban a disposición para la destilación aprox. 60 etapas de separación teóricas. Para la refrigeración del condensador de cabeza se utilizó agua fría (cabeza, aprox. 10ºC) para el caldeo del fondo (aceite de soporte calorífico).

El fondo se llenó con 10,8 kg de producto. A continuación, se hizo el vacío en la columna y se calentó, haciéndose funcionar con un retorno infinito sin extracción de producto. Durante la destilación, la columna se hizo funcionar a una presión de cabeza de 0,0980 MPa (abs) y una relación de retorno de 1,6 a 1,9. En este caso, resultaron temperaturas del fondo de aprox. 39ºC y temperaturas de la cabeza de aprox. 19ºC.

Mediante el modo de funcionamiento de la columna, así descrito, a partir del producto extraído del reactor se pudieron generar 9,8 kg de producto con la siguiente composición:

Componente	Contenido [% en masa]
3-metil-buteno-1	99,8051
3-metil-buteno-2	0,0001
2-metil-buteno-1	0,1948
Di-(3-metilbutil)-éter	
3-metil-butanol-1	
Compuestos de alto punto de ebullición	

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de 3-metilbut-1-eno a partir de una corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno, caracterizado porque

a) una corriente de hidrocarburos II, que presenta al menos 70% en masa de isobuteno en relación con las olefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos y que se obtuvo a partir de la corriente de hidrocarburos I o que es idéntica a ésta, se aporta a una etapa del procedimiento de la hidroformilación en la que el isobuteno se hidroformila en presencia de un catalizador de rodio,

b) el aldehído obtenido en la etapa a) a partir de la hidroformilación de isobuteno se hidrogena para formar el correspondiente alcohol y,

c) a partir del al menos un alcohol obtenido en la etapa b) del procedimiento se prepara, mediante disociación de agua, 3-metilbut-1-eno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de corriente de hidrocarburos I o II se emplea una mezcla que presenta olefinas con 3 a 5 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en calidad de corriente de hidrocarburos I o II se emplea una mezcla que presenta isobuteno y butenos lineales o se compone de estos.

4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de corriente de hidrocarburos I o II se emplea un corte C_4 elegido de refinado I, craqueo C_4 selectivamente hidrogenado, cortes C_4 procedentes de instalaciones de FCC u olefinas C_4, preparadas mediante síntesis de Fischer-Tropsch.

5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de corriente de hidrocarburos I se emplean cortes C_4 técnicos que presentan un contenido en isobuteno mayor que 3% en masa.

6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la etapa a) del procedimiento se emplea una corriente de hidrocarburos II que presenta al menos 85% en masa de isobuteno referido a las olefinas contenidas.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque en la etapa a) del procedimiento se emplea una corriente de hidrocarburos que presenta al menos 95% en masa de isobuteno, referido a las olefinas.

8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque antes de la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo una etapa 1) del procedimiento, mediante la cual a partir de la corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno se obtiene una corriente de hidrocarburos II con una mayor concentración en isobuteno, que es aportada a la etapa a) del procedimiento.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se lleva a cabo una etapa 1) del procedimiento que presenta las etapas del procedimiento

1a) reacción de isobuteno contenido en la corriente de hidrocarburos I que presenta isobuteno con un compuesto V, elegido de agua o alcohol, para obtener un producto P,

1b) separación del producto P de la corriente de hidrocarburos I,

1c) disociación del producto P en isobuteno y compuesto V y

1d) separación del isobuteno del compuesto V, obteniendo una corriente de hidrocarburos II.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto empleado en la etapa 1a) del procedimiento se elige de agua o alcohol.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque en la etapa 1a) y/o 1c) del procedimiento se emplea una columna de destilación reactiva.

12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en la etapa a) del

procedimiento se emplea un catalizador complejo de rodio que presenta ligandos orgánicos de fósforo.

13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque en la etapa b) del procedimiento se emplea como catalizador un catalizador de níquel, cobre, cobre/níquel, cobre/cromo, cobre/cromo/níquel, zinc/cromo, níquel/molibdeno.

14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque en la etapa c) del procedimiento, la disociación de agua se lleva a cabo (de forma continua) en un catalizador sólido que se compone formalmente de óxido de aluminio y óxido de bario.

15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque en la etapa c) del procedimiento se obtiene una fracción que presenta 1-olefinas, a partir de la cual se separa 3-metilbut-1-eno.