

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 384**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/04** (2006.01)

**C07C 31/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2004 E 04103134 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 1508558**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de terc-butanol**

30 Prioridad:

**22.08.2003 DE 10338581**

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

**06.03.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK OXENO GMBH (100.0%)  
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1  
45772 MARL, DE**

72 Inventor/es:

**SANTIAGO FERNANDEZ, SILVIA;  
BECKMANN, ANDREAS ;  
NIERLICH, FRANZ y  
REUSCH, DIETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 397 384 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de terc-butanol

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de terc-butanol (TBA) mediante reacción de mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno con agua en catalizadores sólidos de carácter ácido en varios reactores, el que para el aumento de la conversión se separa, antes del último reactor, una parte del TBA presente en la mezcla de reacción.
- 10 El terc-butanol (TBA) es un importante producto preparado a gran escala y se utiliza como disolvente y como producto intermedio para la preparación de éster metílico del ácido metacrílico. Es precursor para la preparación de peróxidos tales como peroxicetales, perésteres o peróxidos de dialquilo con al menos un grupo butilo terciario. Estos compuestos se emplean como agentes oxidantes y como iniciadores de reacciones en los radicales tales como, por ejemplo, la polimerización de olefinas o la reticulación de materiales sintéticos. Como etapa intermedia,
- 15 el terc-butanol sirve para la obtención de isobuteno puro a partir de mezclas de isobuteno. Además de ello, es un reactivo para la introducción de grupos butilo terciarios. Sus sales de metales alcalinos son bases fuertes que encuentran aplicación en muchas síntesis.
- 20 El butanol terciario puede obtenerse mediante reacción de adición, catalizada en condiciones ácidas, de agua a isobuteno. Mezclas de isobuteno técnicas contienen a menudo también otras olefinas tales como, p. ej., 2-butenos. Procedimientos técnicos aplican, por lo tanto, condiciones en las que se hidrata casi exclusivamente el isobuteno, pero no las otras olefinas, y se suprimen casi por completo reacciones secundarias tales como la homo- o hetero-oligomerización de las olefinas. Procesos de este tipo trabajan habitualmente en fase líquida y pueden dividirse en dos grupos: a) procedimientos en los que la reacción tiene lugar en una disolución acuosa de catalizador, y b)
- 25 procesos catalíticos heterogéneos en los que se emplean catalizadores sólidos, insolubles en la fase de reacción.
- La hidratación de isobuteno para formar terc-butanol con ayuda de catalizadores de carácter ácido, sólidos, pero no solubles en los precursores ni en los productos, tiene la ventaja de que la mezcla de reacción está exenta de ácidos y puede ser elaborada sin pérdidas mediante retro-disociación o mediante otras reacciones secundarias para formar terc-butanol. La reacción discurre en la superficie del catalizador. Con el fin de que tenga lugar una
- 30 reacción, los dos participantes en la reacción deben encontrarse al mismo tiempo en el lugar activo del catalizador. Esto se dificulta debido a que el agua e isobuteno o bien una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno no son miscibles entre sí. Con el fin de obtener conversiones aceptables se utilizan solventes que posibilitan una mezcla homogénea a base de agua y mezcla de partida de isobuteno.
- 35 En el documento DE 30 31 702 A1 se describe al metanol para este fin como disolvente, tanto para el agua como también para isobuteno o bien para una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno. En calidad de productos se obtienen uno junto a otro terc-butanol y metil-terc-butil-éter.
- 40 En el documento EP 0 010 993 A1 se emplean ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 6 átomos de C en calidad de disolventes para los dos precursores. En tal caso, en calidad de productos secundarios se forman los ésteres butílicos terciarios de estos ácidos. Estos deben hidrolizarse para formar terc-butanol y ácidos carboxílicos.
- 45 En el documento DE 30 31 702 A1 se emplean sulfolanos y en el documento US 4 327 231 se emplean alcoholes polivalentes del tipo neo tales como, por ejemplo, neopentilglicol. Estos disolventes deben separarse del terc-butanol. Además de ello, existe el riesgo de que el disolvente utilizado sea descompuesto durante un funcionamiento permanente de una instalación de este tipo.
- 50 Con el fin de evitar estos inconvenientes, en algunos procedimientos se emplea el producto objetivo, TBA, como solubilizante. Procedimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/33775 o DE 30 25 262. En tal caso, se hace reaccionar una mezcla a base de una fracción hidrocarbonada que contiene isobuteno, TBA y agua en una cascada de reactores en catalizadores ácidos dispuestos en un lecho fijo. El primer reactor se hace funcionar, la mayoría de las veces, en un modo en bucle, y los otros en un paso recto. Delante de cada reactor puede aportarse dosificadamente agua de reacción. La cantidad descargada del último reactor se separa
- 55 por destilación en una mezcla de hidrocarburos con el isobuteno que no ha reaccionado y TBA bruto. Una parte del TBA bruto se devuelve al primer reactor. La otra parte puede aprovecharse como tal o elaborarse para formar TBA y/o un azeótropo de TBA/agua.

En el caso de estos procedimientos, el contenido en TBA aumenta de reactor a reactor en virtud del avance de la reacción y disminuye el contenido en isobuteno. La composición de la mezcla de reacción se aproxima en este caso con una velocidad decreciente al equilibrio termodinámico entre agua, isobuteno y TBA, de modo que no puede alcanzarse ninguna conversión completa. Partiendo de corrientes de isobuteno técnicas, por ejemplo

5

producto refinado I, se alcanzan sólo conversiones de aprox. 82%.

En la solicitud DE 102 60 991, todavía no divulgada, se describe un procedimiento para la preparación de TBA en el que se emplea una destilación reactiva relativamente compleja.

10 Con estos antecedentes, existía la misión de mejorar la rentabilidad del procedimiento para la preparación de TBA.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se pueden aumentar las conversiones de isobuteno en TBA y, por consiguiente, se puede mejorar también la rentabilidad si el procedimiento se lleva a cabo en al menos dos reactores conectados en serie, en el que a partir de la cantidad descargada de la reacción del penúltimo reactor se separa una parte del TBA antes de que éste sea alimentado al último reactor.

15

Por consiguiente, objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de terc-butanol (TBA) mediante reacción de una mezcla que presenta agua, TBA y una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, en un catalizador ácido en una cascada de reactores que presenta al menos dos reactores, a 30 hasta 120°C, y

20

subsiguiente separación por destilación de los hidrocarburos que no han reaccionado, el cual se caracteriza porque a partir de la cantidad descargada del reactor de al menos un reactor, que no es el último de la cascada de reactores, se separa una parte del TBA, antes de que el resto remanente de la cantidad descargada del reactor empobrecida en TBA sea conducida al siguiente reactor.

25 En procedimientos técnicos para la preparación de TBA, en virtud del avance de la reacción, en la mezcla de reacción la concentración de isobuteno desciende de reactor a reactor y aumenta la concentración de TBA. Con la velocidad decreciente de reactor a reactor, la composición de la mezcla de reacción se aproxima al equilibrio termodinámico entre isobuteno, agua y TBA. Con el fin de aumentar la velocidad de reacción y, por consiguiente, el rendimiento espacio – tiempo y de alcanzar una mayor conversión del isobuteno, en el procedimiento de acuerdo

30

con la invención se aumenta la concentración del isobuteno y se reduce la concentración de TBA. Esto sucede debido a que se separa una parte del TBA procedente de la cantidad descargada de la reacción de un reactor y la mezcla de reacción empobrecida en TBA se alimenta al siguiente reactor, preferiblemente al último. El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que se alcanzan conversiones claramente superiores en comparación con procedimientos habituales. Debido a las elevadas conversiones, el procedimiento se hace,

35

además, más rentable. Una ventaja muy particular puede conseguirse si para el empobrecimiento de la cantidad descargada del reactor de TBA, éste es introducido, en su totalidad o en parte, en la columna de TBA bruto, y esto se aprovecha para el empobrecimiento en TBA, en donde una parte del producto de cabeza de la columna de TBA bruto es conducida en forma de una corriente de producto bruto empobrecida en TBA y, eventualmente, una parte del sumidero de la columna es conducida al siguiente reactor. En este modo de proceder puede renunciarse a una

40

columna adicional para el empobrecimiento en TBA de la cantidad descargada del reactor del no último reactor de la cascada de reactores. De esta manera, se pueden reducir los costes de inversión y, con ello, aumentar la rentabilidad.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención se describe en lo que sigue. Si en el texto que sigue se indican intervalos o bien intervalos preferentes, también deben pertenecer al contenido divulgatorio de la presente invención todos los intervalos parciales situados dentro de estos intervalos, teóricamente posibles, sin que se citen explícitamente éstos por motivos de una mejor claridad.

45

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de TBA mediante reacción de una mezcla que presenta agua, TBA y una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, en un catalizador ácido en una cascada de reactores que presenta al menos dos reactores, a 30 hasta 120°C, y subsiguiente separación por destilación de los hidrocarburos que no han reaccionado, se caracteriza porque a partir de la cantidad descargada del reactor de al menos un reactor, preferiblemente del penúltimo, que no es el último de la cascada de reactores, se separa una parte del TBA, antes de que la cantidad descargada del reactor empobrecida en TBA sea conducida

50

al siguiente reactor, preferiblemente el último reactor.

55

Preferiblemente, la separación de una parte del TBA de la cantidad descargada de reacción del reactor, que no es el último de la cascada de reactores, tiene lugar mediante destilación o rectificación, conduciéndose la corriente de

producto empobrecida en TBA en el siguiente reactor y alimentándose la corriente de producto enriquecida en TBA, junto con la cantidad descargada del siguiente reactor, a una columna para el tratamiento de TBA bruto (columna de TBA bruto). La separación de una parte del TBA puede tener lugar mediante evaporación instantánea/sencilla o destilación sencilla.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la separación de TBA tiene lugar entre dos reactores, en particular cuando la cantidad descargada del reactor situada entre los dos reactores presenta una concentración en isobuteno menor que 15% en masa, en particular menor que 12% en masa, o una concentración de TBA mayor que 40% en masa, en particular mayor que 45% en masa. Habitualmente, estos valores se correlacionan entre sí.  
10 Sin embargo, esto no es absolutamente necesario. De manera particularmente preferida, la separación del TBA tiene lugar a partir de una cantidad descargada del reactor de al menos un reactor, que no es el último de la cascada de reactores, que presenta un contenido en isobuteno menor que 15% en masa. Mediante la separación de TBA, la concentración de TBA en el conducto de entrada del siguiente reactor, preferiblemente el último, se lleva a valores de 10 hasta 50% en masa, en particular de 20 a 45% en masa y, de manera particularmente preferida,  
15 de 25 a 40% en masa. Por lo tanto, la separación del TBA tiene lugar preferiblemente de manera que el producto empobrecido en TBA, que es conducido al siguiente o último reactor, presenta un contenido en TBA de 10 a 50% en masa, en particular de 20 a 45% en masa y, de manera particularmente preferida, de 25 a 40% en masa.

20 La separación de TBA tiene lugar en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente mediante destilación. En tal caso, son posibles varios modos de realización. En las Fig. 1 y Fig. 2 se representan a modo de ejemplo dos modos de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. En el primer modo de realización (Fig. 1), preferido, se separa toda la cantidad descargada de un reactor, preferiblemente del penúltimo, o una parte del mismo en un producto de cabeza empobrecido en TBA, que contiene preferiblemente los hidrocarburos de bajo punto de ebullición con el isobuteno que no ha reaccionado así como agua y TBA, y en un producto del sumidero enriquecido en TBA que presenta preferiblemente en esencia TBA, pequeñas cantidades de hidrocarburos C<sub>4</sub>, agua y productos secundarios de alto punto de ebullición. El producto de cabeza se introduce en el siguiente reactor, preferiblemente el último, con agua adicional y, eventualmente, con la cantidad descargada del reactor, no destilada. El producto del sumidero puede alimentarse a una columna de separación (tal como, p. ej., el aparato 16 en la Fig. 1) o puede aportarse a otro tratamiento.

30 Dado que el producto de cabeza que es alimentado al siguiente reactor debería contener, en calidad de solubilizante para el agua, asimismo TBA, en el caso de la destilación es ya suficiente un número de etapas de separación de 0,3 a 1. La separación por destilación puede llevarse a cabo, por lo tanto, convenientemente como evaporación instantánea/sencilla. De esta manera puede conseguirse, por ejemplo, que a partir de una corriente con aproximadamente 50% en masa en TBA pueda reducirse el contenido en TBA en el producto de cabeza a valores de aprox. 35% en masa.  
35

40 La evaporación tiene lugar a la presión del penúltimo reactor, es decir, en el intervalo de 7 a 14 bar<sub>abs</sub> o a presión reducida en el intervalo de 4 a 8 bar<sub>abs</sub>. La elección de la presión depende esencialmente de las posibilidades para la recuperación de calor en la instalación. Como evaporador se pueden utilizar aparatos habituales tales como evaporadores por circulación forzada o por circulación natural, u otros recipientes arbitrarios verticales u horizontales con dispositivo calefactor. El producto de cabeza sale la mayoría de las veces en forma de vapor del evaporador y debe ser condensado a continuación y luego ser conducido al reactor, o bien debe ser condensado en la entrada del reactor con el fin de que la reacción pueda discurrir en la fase líquida.

45 En el segundo modo de realización (Fig. 2) del procedimiento de acuerdo con la invención, la cantidad descargada de la reacción de un reactor, que no es el último de la cascada de reactores, preferiblemente del penúltimo reactor, es conducida en su totalidad o en parte junto con la cantidad descargada de la reacción del último reactor a una columna, en particular una columna para la separación de TBA bruto (columna de TBA bruto, aparato 23 en la Fig. 2). Una parte del producto de cabeza empobrecido en TBA de esta columna que contiene hidrocarburos con el isobuteno que no ha reaccionado y una parte del producto del sumidero enriquecido en TBA de esta columna (TBA bruto) se alimenta, bajo la adición de agua de reacción y, eventualmente, de una corriente parcial de una cantidad descargada del reactor, a un reactor siguiente, preferiblemente el último reactor.  
50

55 Los dos modos de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se representan a modo de ejemplo en las Fig. 1 y Fig. 2 para explicar la invención en forma de esquema de bloques. Estos esquemas presentan en cada caso tres reactores. Se sobreentiende que el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de TBA puede llevarse a cabo también utilizando dos, tres o más de tres reactores.

En la primera forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención conforme a la Fig. 1, agua de reacción (1a), mezcla de hidrocarburos de partida con contenido en isobuteno (2), TBA bruto (20) y una parte (5) de la cantidad descargada (4) de la reacción se introduce en el reactor (3). Una parte (6) de la cantidad descargada (4) de la reacción se hace reaccionar, junto con el agua de reacción (1b), en el segundo reactor (7). Toda la cantidad descargada (8) del reactor (7) o una parte (10) del mismo se separa en la unidad de destilación o de evaporación (11) en un producto de sumidero (13) pobre en isobuteno o prácticamente exento de isobuteno y en un producto de cabeza (12) rico en isobuteno. El producto de sumidero (13) se introduce en la columna de destilación (16). El producto de cabeza (12) se alimenta, junto el agua de reacción (1c) y, eventualmente, con la cantidad descargada (9) no destilada, al tercer reactor (14). La cantidad descargada (15) del reactor (14) se separa junto con la corriente (13) en la columna (16) en un producto de cabeza (17) que contiene isobuteno y otros hidrocarburos de bajo punto de ebullición, y se separa en TBA bruto (18). Una parte (20) del TBA bruto se devuelve al reactor (3). La otra parte (19) puede elaborarse en una instalación no representada para formar TBA puro y/o un azeótropo de TBA/agua.

La Fig. 2 muestra una posible interconexión de aparatos y corrientes conforme a la segunda forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Agua de reacción (1a), mezcla de hidrocarburos de partida con contenido en isobuteno (2), TBA bruto (20) y una parte (5) de la cantidad descargada (4) del reactor (3) se introducen en el reactor (3). Una parte (6) de la cantidad descargada (4) se hace reaccionar junto con agua de reacción (1b) en el segundo reactor (7). La cantidad descargada (8) del reactor (7) se conduce en su totalidad o una parte (10) de la misma a la columna de destilación (23). Allí tiene lugar la separación en un producto de cabeza (25) que contiene hidrocarburos de bajo punto de ebullición con el isobuteno que no ha reaccionado por completo, y TBA bruto (24). Una parte (27) del producto de cabeza (25) se conduce, opcionalmente con una parte (29) del TBA bruto (24) y agua de reacción (1c) y, eventualmente, una parte (9) de la cantidad descargada (8) del segundo reactor (7) al tercer reactor (21). La cantidad descargada (22) del tercer reactor (21) se alimenta a la columna de destilación (23). La segunda parte (20) del TBA bruto (24) se devuelve al primer reactor (3). La tercera parte (28) del TBA bruto puede elaborarse, en una instalación no dibujada, para formar TBA puro y/o un azeótropo de TBA/agua. La corriente de hidrocarburos (26) se expulsa del procedimiento.

Como material de partida puede emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno u, opcionalmente, también isobuteno puro. Preferiblemente, la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno no contiene derivados de acetileno, menos de 5.000 ppm de dienos y ninguna otra olefina con una o dos ramificaciones en el doble enlace olefínico.

Mezclas técnicas que contienen isobutenos son, por ejemplo, fracciones de gasolina ligera procedentes de refinerías, fracciones C<sub>4</sub> procedentes de unidades de FCC o craqueadores a vapor de agua, mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidratación de butanos, mezclas de la isomerización en el esqueleto de butenos lineales, mezclas formadas por metátesis de olefinas u otros procesos técnicos.

Estas mezclas se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención, eventualmente después de separar los compuestos varias veces insaturados. Por ejemplo, la obtención de una mezcla adecuada de isobutenos a partir de la fracción C<sub>4</sub> de un craqueador a vapor de agua puede tener lugar mediante extracción del butadieno o mediante su hidrogenación selectiva para formar butenos lineales. Este material de partida (producto refinado I o bien craqueo C<sub>4</sub> hidratado de forma selectiva) se compone de n-butano, isobutano, los tres butenos lineales e isobuteno y es un precursor preferido para el procedimiento de acuerdo con la invención. El contenido en isobuteno en el producto refinado I empleado de manera preferida se encuentra típicamente en el intervalo de 30 a 60%.

Opcionalmente, el producto refinado I, craqueo C<sub>4</sub> hidrogenado o una mezcla de hidrocarburos compuesta de manera similar puede hidroisomerizarse en una columna reactiva. Con ello, puede obtenerse una mezcla a base de isobuteno (y eventualmente 1-buteno) e isobutano que luego puede emplearse como materia prima en la síntesis de TBA de acuerdo con la invención (corriente (2)).

La concentración del isobuteno en la mezcla de hidrocarburos puede variar en un amplio intervalo. Sin embargo, en base a la rentabilidad del procedimiento se prefiere emplear mezclas de hidrocarburos con una concentración en isobuteno mayor que 30% en masa, preferiblemente mayor que 40% en masa.

En calidad de catalizador se emplea preferiblemente un intercambiador de iones de carácter ácido que no sea soluble en la mezcla de materiales de partida ni en la mezcla de productos. El catalizador no debe entregar, bajo las condiciones de reacción, ni por hidrólisis ni por otras reacciones materiales de carácter ácido a la mezcla de

productos, ya que esto conduciría a pérdidas en el rendimiento en el tratamiento de la mezcla de reacción.

Para la actividad de los catalizadores adecuados se cumple que, bajo condiciones de reacción, determinan la hidratación de isobuteno, pero apenas la de olefinas no ramificadas. Además, apenas deben catalizar la oligomerización de olefinas.

Un grupo adecuado de catalizadores son resinas de intercambio de iones sólidas con grupos ácido sulfónico. Resinas de intercambio de iones particularmente 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, como precursores para la preparación de resinas de intercambio de iones con grupos sulfónicos se utilizan los co-oligómeros que resultan mediante reacción de estireno con divinilbenceno. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Resinas adecuadas del tipo de estireno-divinilbenceno 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, OC 1501.

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 fabricación.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las resinas de intercambio de iones se utilizan preferiblemente en su forma H. La capacidad de intercambio de iones asciende preferiblemente a 2 hasta 7, en particular a 3 hasta 6 eq/kg (referido a la resina húmeda usual en el comercio). Preferiblemente, se emplean resinas macroporosas tales como, por ejemplo, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108 o K2631. El tamaño medio de los granos de la resina puede ascender preferiblemente a 0,5 hasta 2 mm. La granulometría puede elegirse de forma limitada o amplia. Preferiblemente, se emplean resinas de intercambio de iones con un tamaño de granos muy unitario (resinas monodispersas). En el caso de utilizar varios reactores, éstos pueden estar cargados con resina de un tamaño de granos (o bien granulometría) igual o diferente.

Opcionalmente, las resinas de intercambio de iones pueden emplearse no sólo como esferas, sino también como cuerpos moldeados tales como, por ejemplo, cilindros, anillos o bolas, o polimerizadas sobre cuerpos moldeados.

Puede ser ventajoso emplear una resina de intercambio de iones con un grano mayor en reactores que son recorridos con elevadas velocidades lineales, con el fin de reducir la presión diferencial, y emplear, en reactores que son recorridos con una velocidad lineal menor, para conseguir la conversión óptima, una resina de intercambio de iones con un grano más pequeño.

Con el fin de impedir que la resina separe grupos de carácter ácido durante el funcionamiento y, por consiguiente, pudiera provocar perturbaciones en la parte de tratamiento del procedimiento, y con el fin de conservar una elevada actividad del catalizador a lo largo de un amplio espacio de tiempo, la resina de intercambio de iones puede ser tratada previamente, por ejemplo mediante lavado con agua, TBA o mezclas de TBA/agua, preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 40 a 120°C.

Dado que mediante la hidratación de isobuteno se consume agua, el contenido en agua en la mezcla de reacción disminuye constantemente. Con el fin de obtener un rendimiento y una velocidad de reacción lo más elevados posible, es ventajoso continuar aportando dosificadamente agua. Esto podría producirse, por ejemplo, debido a que, por ejemplo en un reactor tubular, se alimenta agua en diferentes lugares. Sin embargo, en la práctica es difícil incorporar con precisión la cantidad necesaria de agua y conseguir que inmediatamente se forme una disolución homogénea. Técnicamente es más sencillo y, por lo tanto, ventajoso, conectar en serie varios reactores y alimentar la cantidad necesaria de agua en cada caso antes de la entrada de la mezcla de reacción al reactor, es decir, p. ej. entre los reactores.

La cantidad de agua en la mezcla de precursores procede de una disolución de terc-butanol-agua que, exceptuando la fase de arranque, resulta en el proceso, incluso después de la separación de los hidrocarburos, es decir, mediante recirculación de una parte de la cantidad descargada del reactor. Si esta cantidad de agua no es suficiente, se alimenta agua adicional (agua de reacción o también una mezcla con terc-butanol). La cantidad de agua en la mezcla que es aportada a un reactor depende de la relación de TBA a la mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub>. Preferiblemente, se alimenta como máximo tanto agua como sea soluble en la mezcla de TBA/hidrocarburos C<sub>4</sub>,

de modo que se presente una disolución homogénea. En particular, se ajustan, eventualmente a excepción del último reactor, contenidos en agua en la mezcla de TBA/hidrocarburos  $C_4$  que es menor que las respectivas solubilidades máximas. De manera muy particular se ajustan concentraciones de agua tal como se reivindican en la memoria de patente DE 10259413.9 o bien 10330710.9, todavía no publicadas. En los otros reactores puede incorporarse agua pura o también una mezcla con terc-butanol. También puede reciclarse una parte del TBA obtenido mediante la reacción para la preparación de una mezcla homogénea con agua y la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno.

El procedimiento puede llevarse a cabo en reactores que trabajan de forma discontinua o continua que habitualmente pasan a emplearse en el caso de reacciones de contacto sólido/líquido. En el caso de utilizar reactores de flujo que trabajan de forma continua, se hace uso preferiblemente, pero no de manera obligatoria, de un lecho fijo. Si se utiliza un reactor de flujo de lecho fijo, el líquido puede fluir de forma ascendente o descendente. La mayoría de las veces se prefiere un flujo descendente del líquido.

Además, es posible poner en funcionamiento el reactor bajo el retorno de producto en un proceso directo.

En el caso de utilizar reactores tubulares se puede variar la relación de longitud a diámetro de la carga del catalizador, ya sea mediante las medidas geométricas del reactor o mediante su grado de carga. En el caso de una cantidad de contacto y sollicitación (LHSV – siglas inglesas de velocidad espacial horaria de líquido) idéntica, pueden alcanzarse, por consiguiente, velocidades en tubo vacío diferentes. Reactores en los que se devuelve una parte de la mezcla de reacción pueden ser hechos funcionar, p. ej., con velocidades en tubo vacío de 12 a 60 m/h, muy particularmente con 12 a 30 m/h. En los reactores que son recorridos en un paso directo, las velocidades en tubo vacío pueden encontrarse en el intervalo de 0,8 a 55 m/h y, de manera particular, en el intervalo de 1 a 25 m/h.

La sollicitación del catalizador (LHSV) asciende, en el caso de reactores que son hechos funcionar bajo retorno del producto, preferiblemente a 0,3 hasta  $10\text{ h}^{-1}$ , en particular de 1 a  $6\text{ h}^{-1}$ . En el caso de reactores que son recorridos en un paso directo, las sollicitaciones se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,1 a  $5,0\text{ h}^{-1}$ , en particular en el intervalo de 0,4 a  $3\text{ h}^{-1}$ .

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en al menos dos reactores conectados en serie, que en cada caso pueden presentar temperaturas del reactor iguales o diferentes. Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en varios reactores conectados en serie que presentan temperaturas que descienden en la dirección de flujo.

Si uno o varios de los reactores se hacen funcionar con retorno del producto, entonces se ajusta preferiblemente un factor del circuito (relación de la cantidad bombeada al circuito a producto de alimentación reciente) de 0,1 a 10. El factor del circuito para el primer reactor asciende en tal caso preferiblemente a 1 hasta 5, en particular a 2 hasta 3,5.

En un modo de realización preferido del procedimiento de acuerdo con la invención, el primer reactor puede ser hecho funcionar bajo retorno del producto, y los otros reactores pueden ser hechos funcionar en un paso directo. El número de los reactores utilizados se encuentra preferiblemente entre 2 y 10, de manera particularmente preferida entre 2 y 4.

Cada uno de los reactores puede ser hecho funcionar de forma adiabática o casi isotérmica, es decir, con una diferencia de temperaturas del conducto de entrada al reactor al conducto de salida del reactor menor que 10 K, preferiblemente menor que 5 K y, de manera particularmente preferida menor que 1 K. Se ha de evitar un aumento demasiado elevado de la temperatura debido a la influencia desfavorable en el equilibrio (retrodisociación) y del aumento de reacciones secundarias.

Las temperaturas a las que se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención ascienden preferiblemente a 30 hasta  $120^\circ\text{C}$ . En el caso de temperaturas más bajas, la velocidad de reacción es demasiado baja y en el caso de temperaturas elevadas aparecen de manera incrementada reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la oligomerización de las olefinas. Preferiblemente, los reactores son hechos funcionar en un intervalo de temperaturas de 35 a  $80^\circ\text{C}$ . Las temperaturas en distintos reactores pueden ser iguales o diferentes dentro del intervalo indicado. Una variante del procedimiento consiste en reducir la temperatura en la dirección de flujo de reactor a reactor. Dado que con la temperatura decreciente se favorece la posición de equilibrio, puede alcanzarse

por consiguiente una mayor conversión. No obstante, no es conveniente reducir la temperatura por debajo de 35°C, dado que la reacción se vuelve demasiado lenta para un procedimiento técnico.

5 Por ejemplo, en el caso de cuatro reactores conectados en serie, el primero puede ser hecho funcionar a una temperatura media de 50 a 70°C, preferiblemente de 60 a 70°C, el segundo a una temperatura de 50 a 60°C, el tercero a una temperatura de 40 a 50°C, preferiblemente de 40 a 46°C, y el cuarto reactor a una temperatura de 38 a 50°C, preferiblemente de 38 a 42°C.

10 La reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una presión igual o superior a la presión de vapor de la mezcla de hidrocarburos de partida a la temperatura de reacción respectiva, preferiblemente a una presión por debajo de 40 bar. Con el fin de evitar problemas de evaporación en los reactores, la presión debería ser de 2 a 4 bar mayor que la presión de vapor de la mezcla de reacción.

15 Los siguientes ejemplos deben explicar la invención que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

### **Ejemplos:**

La corriente de producto refinado empleada para los Ensayos 1 a 3 tenía la siguiente composición:

20	n-butano:	8,2 partes en masa
	iso-butano:	2,3 partes en masa
	1-buteno:	29,8 partes en masa
	2-buteno (cis + trans):	14,3 partes en masa
	isobuteno:	45,4 partes en masa

25 Esta corriente de producto refinado se hizo reaccionar en una instalación de ensayo de laboratorio con agua y TBA de retorno como solubilizantes. Se conectaron uno tras otro 4 reactores, haciéndose funcionar el primer reactor como reactor de circuito. Los reactores 1 a 3 consistían en etapas de lecho fijo de catalizador con un volumen de catalizador de en cada caso 250 a 450 ml, el cuarto reactor se hizo funcionar con un volumen de catalizador de 950 ml. En calidad de catalizador se empleó Amberlyst 35 o bien Amberlyst 15 en forma H<sup>+</sup>. Las corrientes de producto se analizaron mediante cromatografía de gases. Los componentes n-butano, iso-butano, 1-buteno, 2-buteno (cis + trans) se listaron en la suma como C<sub>4</sub> residual. Las composiciones indicadas se refirieron a las cantidades descargadas de producto en equilibrio casi estacionario que se había alcanzado después de un tiempo de ensayo de 20 a 30 horas. La presión en la instalación ascendió a 12 bar, absolutos, y la columna de laboratorio tenía un diámetro de 50 mm y se hizo funcionar a 6 bar absolutos. El primer reactor se hizo funcionar con una temperatura de entrada de 55°C y los restantes 3 reactores se hicieron funcionar a 50°C. Para una mejor capacidad de comparación de los distintos ensayos, la corriente (20) se completó siempre con agua adicional en la medida en que se ajustó un contenido en agua de 10,4 partes en masa en la mezcla. Esto corresponde a una adición del agua del proceso incrementada en el primer reactor.

### 40 **1<sup>er</sup> Ejemplo (conforme a la invención)**

Los números de la corriente en la siguiente Tabla 1 corresponden a los de la Fig. 1. Para la etapa de evaporación (11) se utilizó un recipiente de presión de laboratorio caldeado. La cantidad de alimentación de corriente de producto refinado (producto refinado I) ascendió a 0,3 kg/h.

Tabla 1

Número de corriente	Denominación de la corriente (corriente en masa)	Partes en masa
1	Agua del proceso (0,048 kg/h)	91,3 de agua 8,7 de TBA
9	Derivación (0 kg/h)	
10	Pre-evaporación instantánea (0,415 kg/h)	6,8 de isobuteno 3,9 de agua 49,7 de TBA 39,5 de C <sub>4</sub> residual
12	Producto refinado de evaporación instantánea (0,284 kg/h)	8,9 de isobuteno 3,4 de agua 35,1 de TBA 52,6 de C <sub>4</sub> residual
13	TBA de evaporación instantánea (0,131 kg/h)	2,3 de isobuteno 5,2 de agua 81,4 de TBA 11,1 de C <sub>4</sub> residual
15	Salida del reactor final (0,284 kg/h)	5,2 de isobuteno 2,2 de agua 40,0 de TBA 52,6 de C <sub>4</sub> residual
20	TBA de retorno (0,066 kg/h)	10,4 de agua 89,4 de TBA

5 **2º Ejemplo (Comparativo)**

Los números de corriente en la siguiente Tabla 2 corresponden a los de la Fig. 1. Se indican partes en masa. La cantidad de alimentación de corriente de producto refinado (producto refinado I) ascendió a 0,3 kg/h. Se trabajó sin evaporación adicional con el fin de examinar el efecto sobre la conversión.

10

Tabla 2

Número de corriente	Denominación de la corriente (corriente en masa)	Partes en masa
1	Agua del proceso (0,052 kg/h)	91,3 de agua 8,7 de TBA
9	Derivación (0 kg/h)	
10	Pre-evaporación instantánea (0,415 kg/h)	6,8 de isobuteno 3,9 de agua 49,7 de TBA 39,5 de C <sub>4</sub> residual
12	Producto refinado de evaporación instantánea (0,415 kg/h)	Véase la corriente nº 10, ninguna evaporación instantánea
13	TBA de evaporación instantánea (0 kg/h)	Ninguna evaporación instantánea
20	TBA de retorno (0,066 kg/h)	10,4 de agua 89,4 de TBA
15	Salida del reactor final (0,419 kg/h)	5,7 de isobuteno 4,4 de agua 50,7 de TBA 39,1 de C <sub>4</sub> residual

La conversión total conseguida ascendió a: 82,4%.

**3<sup>er</sup> Ejemplo (conforme a la invención)**

- 5 Los números de corriente en la siguiente Tabla 3 corresponden a los de la Fig. 2. En cada caso se indican partes en masa. La cantidad de alimentación en la corriente de producto refinado (producto refinado I) ascendió a 0,3 kg/h.

Tabla 3

Número de corriente	Denominación de la corriente (corriente en masa)	Partes en masa
1	Agua del proceso (0,051 kg/h)	91,3 de agua 8,7 de TBA
9	Derivación (0 kg/h)	
10	Penúltimo reactor (0,415 kg/h)	6,8 de isobuteno 3,9 de agua 49,7 de TBA 39,5 de C <sub>4</sub> residual
27	Producto refinado de destilado retornado (0,280 kg/h)	10,7 de isobuteno 0,9 de agua 0,8 de TBA 87,7 de C <sub>4</sub> residual
29	TBA de reciclaje (0,164 kg/h)	6,2 de agua 93,8 de TBA
20	TBA de retorno (0,066 kg/h)	10,4 de agua 89,4 de TBA
22	Salida del reactor final (0,447 kg/h)	4,8 de isobuteno 2,7 de agua 37,5 de TBA 55,0 de C <sub>4</sub> residual

10

La conversión total conseguida ascendió a: 85,4%.

Comparación de los ejemplos:

- 15 Tanto mediante la evaporación simple en el Ejemplo 1 (conforme a la invención) como también mediante la nueva interconexión conforme al Ejemplo 3 (conforme a la invención) se pudo aumentar claramente la conversión en comparación con la conexión sucesiva habitual de los reactores conforme al Ejemplo 2 (ejemplo comparativo).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de terc-butanol (TBA) mediante reacción de una mezcla que presenta agua, TBA y una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, en un catalizador ácido en una cascada de reactores que presenta al menos dos reactores, a 30 hasta 120°C, y subsiguiente separación por destilación de los hidrocarburos que no han reaccionado, caracterizado porque a partir de la cantidad descargada del reactor de al menos un reactor, que no es el último de la cascada de reactores, se separa una parte del TBA antes de que la cantidad descargada del reactor empobrecida en TBA sea conducida al siguiente reactor.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de una parte del TBA a partir de la cantidad descargada de la reacción del reactor, que no es el último de la cascada de reactores, tiene lugar mediante destilación o rectificación, en donde la corriente de producto empobrecida en TBA es conducida al siguiente reactor, y la corriente de producto enriquecida en TBA es alimentada junto la cantidad descargada del siguiente reactor a una columna para el tratamiento de TBA bruto (columna de TBA bruto).
- 15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la separación de una parte del TBA tiene lugar mediante evaporación instantánea/sencilla o destilación sencilla.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad descargada del reactor, que no es el último de la cascada de reactores, es alimentada, en su totalidad o en parte, junto con la cantidad descargada del último reactor a una columna para la separación de TBA bruto (columna de TBA bruto), y porque una parte del producto de cabeza y una parte del producto de sumidero de la columna de TBA bruto son alimentadas al último reactor.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la separación del TBA tiene lugar de manera que el producto empobrecido en TBA, que es conducido al siguiente o último reactor, presenta un contenido en TBA de 10 a 50% en masa.
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la separación del TBA tiene lugar a partir de una cantidad descargada del reactor de al menos un reactor, que no es el último de la cascada de reactores, y que presenta un contenido en isobuteno menor que 15% en masa.

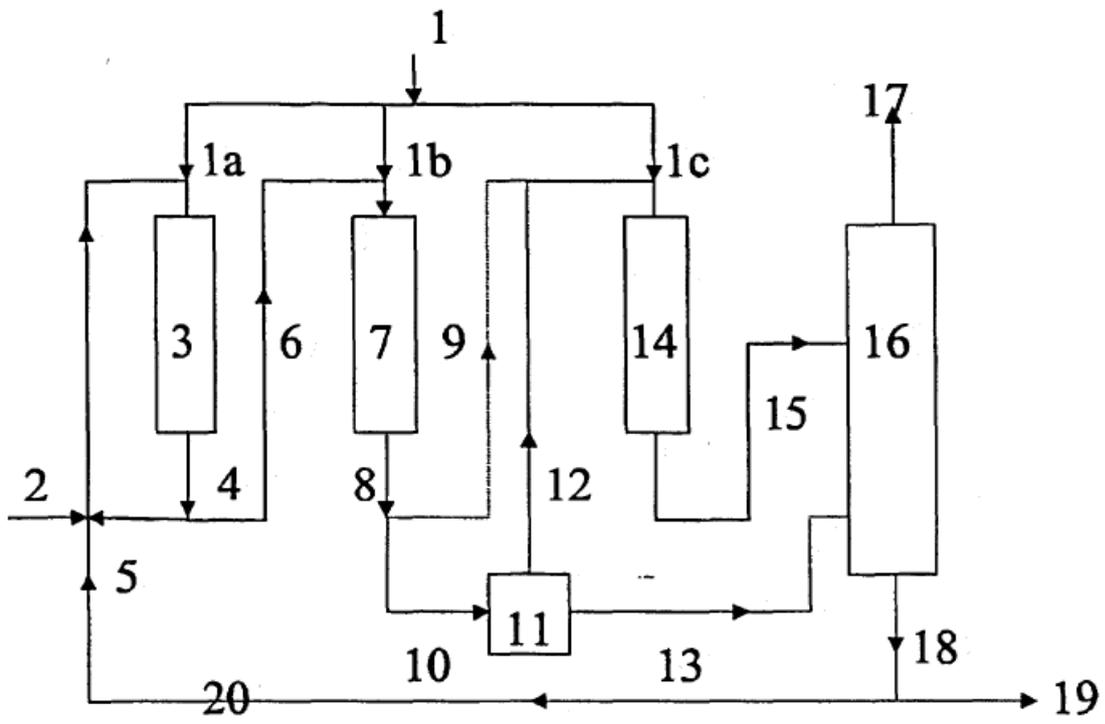


Fig. 1

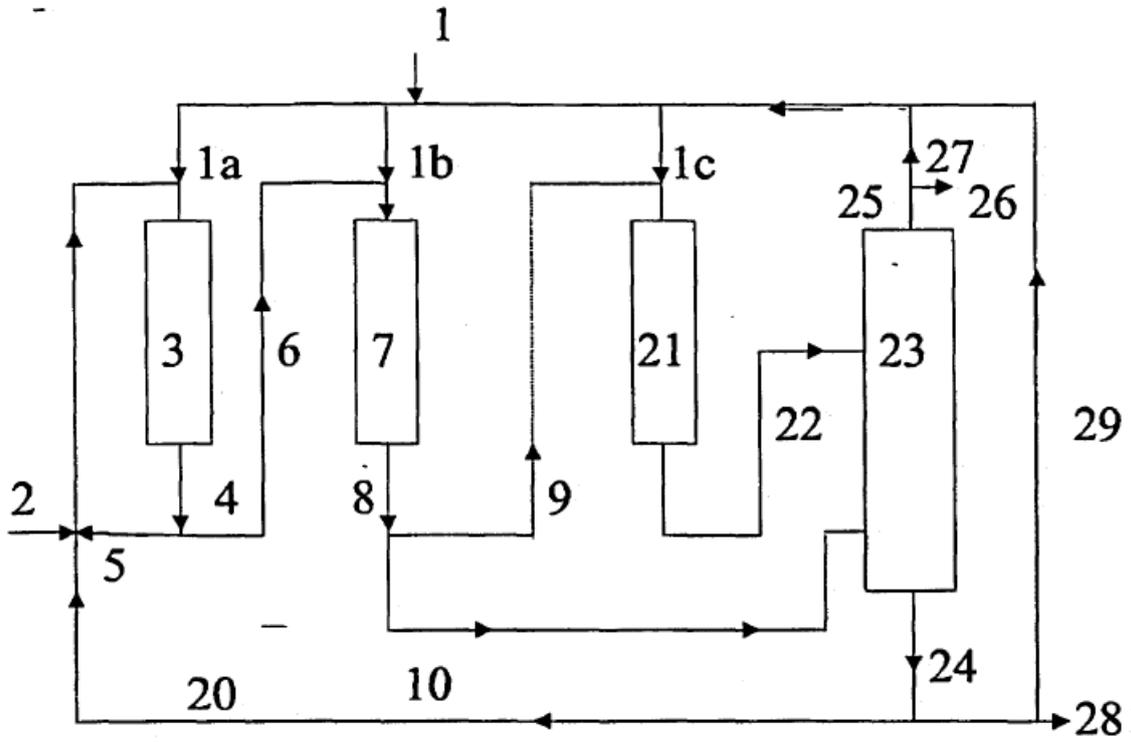


Fig. 2