

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 603**

51 Int. Cl.:

C07C 7/148 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2006 E 06126458 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1803699**

54 Título: **Procedimiento para la depuración fina de corrientes con contenido en 1-buteno**

30 Prioridad:

28.12.2005 DE 102005062699

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

21.06.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANTIAGO FERNANDEZ, SILVIA;
RIX, ARMIN;
PRAEFKE, JOCHEN;
RÖTTGER, DIRK;
WINTERBERG, MARKUS y
BÜSCHKEN, WILFRIED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 408 603 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 depuración fina de corrientes con contenido en 1-buteno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la depuración fina de corrientes con contenido en 1-buteno que presentan más de 2000 wppm (ppm en peso) y menos de 8% en masa de isobuteno.

1-buteno, isobuteno, 2-butenos y sus metabolitos se obtienen en grandes cantidades a partir de cortes C_4 técnicos, por ejemplo el corte C_4 procedente de craqueadores al vapor o unidades FCC (craqueo catalítico en lecho fluido).
10 Estas mezclas consisten esencialmente en butadieno, las mono-olefinas isobuteno, 1-buteno y los dos 2-butenos, así como los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano. Debido a las pequeñas diferencias del punto de ebullición de las sustancias constitutivas y de sus pequeños factores de separación, un tratamiento por destilación es difícil y no rentable. Por lo tanto, la obtención de butenos lineales y de otros productos tiene lugar, la mayoría de las veces, mediante una combinación de reacciones químicas y operaciones de separación físicas.

15 La primera etapa, que en tal caso tienen en común todas las variantes de tratamiento, es la separación de la mayor parte del butadieno. Si el butadieno puede ser bien comercializado o existe un consumo propio, habitualmente se separa mediante extracción o destilación por extracción. En otro caso, se hidrogena selectivamente hasta una concentración residual de aproximadamente 2000 ppm en masa para formar butenos lineales. En ambos casos
20 queda una mezcla de hidrocarburos (el denominado refinado I o craqueo C_4 selectivamente hidrogenado) que, junto a los hidrocarburos saturados n-butano e isobutano, contiene las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos (cis y trans).

Para la obtención de 1-buteno como producto diana se procede habitualmente de la siguiente forma: a partir de refinado I o craqueo C_4 hidrogenado se separa amplísimamente isobuteno mediante reacción química. Después de la amplia separación del isobuteno queda una mezcla de hidrocarburos (refinado II) que contiene a los butenos lineales y a los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano y que puede continuar siendo separada por destilación. Con el fin de poder emplear el 1-buteno en la polimerización de etileno, en la que son indeseadas las impurezas de isobuteno, 1-buteno conforme a la especificación debería presentar un contenido en isobuteno menor que 2000 ppm, referido al 1-buteno.
25
30

Otra posibilidad ampliamente difundida para la reacción química de isobuteno es su reacción con alcoholes, por ejemplo metanol o etanol, para formar los correspondientes butil-éteres terciarios. La ventaja de esta reacción estriba en que el isobuteno puede ser hecho reaccionar casi por completo, con elevada selectividad, en presencia de butenos lineales. Para ello, se desarrollaron diversas variantes técnicas del procedimiento para la reacción con metanol para formar MTBE. El uso de MTBE, en calidad de mejorador del índice de octanos en gasolinas se considera crítico de forma creciente. Por lo tanto, existe un interés por desarrollar métodos para la separación de isobuteno a partir de corrientes de hidrocarburos que eviten la precipitación de MTBE.
35

40 En el documento EP 0 048 893 se expone un procedimiento para la preparación simultánea de oligómeros de isobuteno y alquil-terc-butil-éter (ATBE) a partir de cortes C_4 en un reactor. En calidad de catalizador se utiliza una resina intercambiadora de iones de carácter ácido que está cargada en parte con metales del séptimo y octavo grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos en forma elemental (etapa de etapa de oxidación 0). Los productos y los hidrocarburos C_4 que no han reaccionado se separan por destilación. En el caso de este
45 procedimiento se pierde debido a la oligomerización aproximadamente el 8% de los butenos lineales. La pérdida en 1-buteno se encuentra en 7%. La desventaja principal de este procedimiento es, sin embargo, que no se alcanza ninguna conversión completa de isobuteno, de modo que el contenido en isobuteno en la fracción de hidrocarburos C_4 separada es demasiado elevada como para obtener a partir de ella un 1-buteno conforme a las especificaciones.

50 En el documento DE 25 21 964 se describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de alquil-terc-butil-éteres (ATBE), en el que en una primera etapa se hace reaccionar isobuteno con un alcohol, el éter resultante se separa y el resto remanente se conduce a una segunda etapa de reacción.

55 En el documento US 6.472.568 se describe una síntesis de ETBE en dos etapas, en la que al menos una etapa es una columna de destilación reactiva y en la que en la fracción de afluencia a la primera etapa de reacción está presente una relación molar de etanol a isobuteno de 1,05, y en la fracción de afluencia a la segunda etapa está presente una relación molar de 1,4 a 4,0.

En el documento RU 2167143 se describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de ETBE, en el que en la entrada a la primera etapa se ajusta una relación molar de etanol a isobuteno de 0,86 a 1 y en la entrada al primer reactor de la segunda etapa se ajusta una relación molar de etanol a isobuteno de 5 a 1. La corriente de hidrocarburos aportada al procedimiento presenta 45% de isobuteno y 55% de otros hidrocarburos. Se obtiene ETBE y una corriente de hidrocarburos que presenta 1,4% de isobuteno y que con ella, en el caso de que se tratara de 1-buteno, no satisfaría la especificación arriba mencionada.

En el documento RU 2168490 se describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de ETBE, en el que en la entrada a la primera etapa se ajusta una relación molar de etanol a isobuteno de al menos 0,8 a 1 y en la entrada a la segunda etapa se ajusta una relación molar de etanol a isobuteno de 1,5 a 1 hasta 2 a 1. La segunda etapa está realizada como destilación reactiva. La corriente aportada al procedimiento presenta un contenido en isobuteno de 10%. La corriente de hidrocarburos obtenida presenta 2,1% de isobuteno y, con ello, en el caso de que se tratara de 1-buteno, no satisfaría a la especificación arriba mencionada.

El documento EP 1 199 296 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de refinado II muy puro y metil-terc-butil-éter, en el que el isobuteno de una corriente de hidrocarburos C₄ con contenido en isobuteno se hace reaccionar en dos etapas con metanol.

El documento WO 2004/065338 A se refiere a un procedimiento para la preparación acoplada de oligómeros de buteno y butil-éteres terciarios.

En la mayoría de los procedimientos conocidos, después de la primera etapa se separa primeramente el éter obtenido, y la corriente de hidrocarburos remanente se transfiere a una segunda etapa. Este modo de proceder de dos etapas es relativamente complejo. Además, los procedimientos presentan el inconveniente de que el 1-buteno obtenido presenta una proporción de isobuteno claramente mayor que 2000 ppm en peso.

Partiendo de este estado conocido de la técnica, la misión de la presente invención consistía en la habilitación de un procedimiento sencillo para la preparación de 1-buteno que presente menos de 2000 ppm en peso de isobuteno (referido al 1-buteno) o bien fracciones que presenten 1-buteno, partiendo de mezclas de partida con contenido en 1-buteno que presenten ya un contenido relativamente bajo de isobuteno menor que 8% en masa.

Descripción de la invención

Sorprendentemente, se encontró ahora que la preparación de 1-buteno que presenta menos de 2000 ppm de isobuteno referidas al 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I, las cuales contienen al menos 1-buteno, y de 2000 ppm en peso a 8% en masa de isobuteno referido al 1-buteno así como, eventualmente, n-butano, isobutano y/o 2-butenos, es sencillamente posible debido a que primero se hace reaccionar con etanol al menos una parte del isobuteno contenido en la mezcla técnica I en una serie de al menos una zona de reacción, preferiblemente al menos dos zonas de reacción dispuestas una detrás de otra, que pueden estar realizadas, p. ej., como lechos fijos individuales o reactores individuales, en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar etil-terc-butil-éter (ETBE), a continuación la fracción de descarga II de la última zona de reacción de la serie se transfiere a una destilación en la que como producto de colas se obtiene una corriente III que presenta etil-terc-butil-butyl-éter y en la que como producto de cabezas se obtiene una corriente IV que presenta 1-buteno, etanol y, eventualmente, otros hidrocarburos tales como n-butano, isobutano y/o 2-butenos, a continuación el etanol procedente de la corriente IV se separa, p. ej., en una extracción obteniéndose una fracción que presenta 1-buteno, empobrecida en etanol, y eventualmente la fracción V obtenida en la extracción y empobrecida en etanol se separa en una destilación en una fracción VI que presenta esencialmente 1-buteno y, eventualmente, isobutano, y en al menos otra corriente VII con los otros hidrocarburos, es particularmente posible de forma sencilla cuando la reacción en el primer reactor de la serie se lleva a cabo con un exceso al menos tres veces molar de etanol en relación al isobuteno contenido en la mezcla I.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una fracción con contenido en 1-buteno, que comprende:

- más de 99,6% en masa de 1-buteno,
- menos de 0,2% en masa de isobuteno,
- menos de 0,05% en masa de 2-butenos,

a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I que contienen al menos 1-buteno y de 2000 ppm en peso hasta 8% en masa de isobuteno referido al contenido en 1-buteno, caracterizado por las etapas de procedimiento

- 5 a) reacción de al menos una parte del isobuteno contenido en la mezcla técnica I con etanol en una zona de reacción o una serie de al menos dos zonas de reacción conectadas una tras otra en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar etil-terc-butil-éter,
- b) transferencia de la fracción extraída del reactor II del último reactor de la serie a una separación térmica en la que se obtiene una fracción III que presenta etil-terc-butil-éter y una fracción IV que presenta 1-buteno y etanol, y
- 10 c) separación del etanol a partir de la fracción IV, obteniéndose una fracción V con contenido en 1-buteno y, opcionalmente,
- d) separación de hidrocarburos C₄ eventualmente contenidos en la fracción IV que no son 1-buteno ni isobuteno, en al menos otra etapa de separación, obteniéndose una fracción VI con contenido en 1-buteno, en donde la reacción en la primera zona de reacción en la etapa a) se lleva a cabo con un exceso al menos tres veces molar de etanol en relación con el isobuteno contenido en la mezcla I.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que se pueden elaborar corrientes de sustancias de partida con contenido en 1-buteno con bajas concentraciones de isobuteno de una manera relativamente sencilla para formar 1-buteno o bien fracciones o bien mezclas con contenido en 1-buteno que presentan menos de 2000 ppm en peso de isobuteno. El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente más sencillo que los procedimientos habituales, debido a que no presenta ninguna etapa de separación destilativa entre las etapas de reacción, en el que se separa ETBE a partir de la mezcla de reacción. El uso de etanol tiene la ventaja de que en el

20 procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, p. ej., bioetanol, de modo que se puede obtener 1-buteno muy puro sin que para la separación de isobuteno deba emplearse metanol que, a menudo, se prepara a partir de combustibles fósiles.

25 El ETBE que resulta como producto secundario puede utilizarse solo o conjuntamente con el etanol en exceso empleado en calidad de aditivo para combustibles. ETBE se distingue, en comparación con MTBE, por un mejor impacto medioambiental.

30 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención estriba en que en la reacción de isobuteno con etanol apenas puede isomerizarse 1-buteno para formar 2-butenos. Esto aumenta el rendimiento de 1-buteno. Si el precursor no contiene ni n-butano o isobutano ni 2-butenos, en particular cuando el precursor presenta exclusivamente isobuteno, 1-buteno y compuestos que ebulen a temperaturas superiores al 1-buteno, puede renunciarse a una etapa d) del procedimiento.

35 Seguidamente se describe a modo de ejemplo el procedimiento de acuerdo con la invención. También las propias reivindicaciones pertenecen al contenido de divulgación de la presente invención. Si en el texto que sigue se indican intervalos o bien intervalos preferidos, entonces también deben pertenecer al contenido de divulgación de la presente invención todos los intervalos parciales teóricamente posibles situados dentro de estos intervalos, sin que se hayan mencionado explícitamente éstos por motivo de una mejor claridad.

40 El procedimiento para la preparación de fracciones con contenido en 1-buteno que presentan menos de 2000 ppm de isobuteno, referidas al 1-buteno, a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I que contienen al menos 1-buteno y de 2000 ppm en peso a 8% en masa de isobuteno, preferiblemente de 2500 ppm en peso a 3% en masa de isobuteno, referido al contenido en 1-buteno, se distingue porque presenta las etapas de procedimiento

- 45 a) reacción de al menos una parte del isobuteno contenido en la mezcla técnica I, preferiblemente todo el isobuteno contenido en la mezcla técnica I, con etanol en una zona de reacción o una serie de al menos dos zonas de reacción conectadas una tras otra en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar etil-terc-butil-éter,
- b) transferencia de la fracción extraída del reactor II del último reactor/de la última zona de reacción de la serie a una separación térmica en la que se obtiene una fracción III que presenta etil-terc-butil-éter y una fracción
- 50 IV que presenta 1-buteno y etanol, y
- c) separación del etanol a partir de la fracción IV, obteniéndose una fracción V con contenido en 1-buteno y, opcionalmente,
- d) separación de hidrocarburos C₄ eventualmente contenidos en la fracción IV que no son 1-buteno ni isobuteno, en al menos otra etapa de separación, obteniéndose una fracción VI con contenido en 1-buteno,
- 55 en donde la reacción en la primera zona de reacción en la etapa a) se lleva a cabo con un exceso al menos tres veces molar, preferiblemente con un exceso de 3 a 25 veces molar, preferiblemente con un exceso de 5 a 20 veces molar y, de manera particularmente preferida, con un exceso de 10 a 15 veces de etanol en relación con el isobuteno contenido en la mezcla I. Mediante esta medida puede conseguirse, en particular, que preferiblemente menos de 1%,

preferiblemente menos de 0,2% y, de manera particularmente preferida, menos de 0,05% del 1-buteno se isomericen para formar 2-butenos. La relación de isobuteno a etanol en la reacción en la primera zona de reacción en la etapa a) del procedimiento se refiere a las concentraciones de partida de estos dos precursores.

5 Si la mezcla técnica empleada de hidrocarburos C_4 I presenta, junto a 1-buteno e isobuteno, además otros hidrocarburos, en particular isobutano, n-butano y/o 2-butenos, entonces la fracción V obtenida en la etapa c) del procedimiento, empobrecida en etanol y con contenido en 1-buteno, puede separarse en la etapa d) del procedimiento opcional en una fracción VI con contenido en 1-buteno que presenta esencialmente 1-buteno, y en al menos otra corriente que presenta al menos un compuesto elegido de isobutano, n-butano y 2-butenos.

10 Eterificación conforme a la etapa a)

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la eterificación catalizada con ácidos en la etapa a) puede llevarse a cabo de manera que al menos una zona de reacción está realizada como destilación reactiva. Cuando la eterificación catalizada con ácidos en la etapa a) se lleva a cabo de manera que la última zona de reacción está realizada como destilación reactiva, en dicha etapa se lleva a cabo también la destilación conforme a la etapa b). En este caso puede renunciarse a una etapa b) separada. Si ha de perderse la menor cantidad posible de 1-buteno mediante la isomerización para formar los dos 2-butenos, puede ser ventajoso llevar a cabo la eterificación conforme a la etapa a) sin el uso de una columna de destilación reactiva.

20 La eterificación del isobuteno se lleva a cabo en forma de una reacción catalizada con ácidos. En calidad de etanol puede utilizarse etanol muy puro, etanol puro o etanol que presenta pequeñas cantidades de impurezas. Preferiblemente, la pureza del etanol empleado, indicada en % en masa de etanol, se encuentra por encima del 90%, de manera particularmente preferida por encima del 98%. El contenido en agua se encuentra preferiblemente por debajo de 3% en masa, de manera particularmente preferida por debajo de 1% en masa, de manera muy particularmente preferida por debajo de 0,5% en masa. Puede emplearse etanol que presente un agente desnaturalizante. Preferiblemente, en calidad de etanol se emplea un etanol que en calidad de agente desnaturalizante presenta ETBE. de manera particularmente preferida, en calidad de etanol se emplea un etanol que presenta un agente desnaturalizante, preferiblemente ETBE, en una concentración entre 0 y 5% en masa, preferiblemente de 0,05 a 1% en masa, y preferiblemente de 0,01 a 0,2% en masa. Mediante el uso de etanol desnaturalizado con ETBE se evita que en el proceso se incorporen sustancias extrañas.

35 Para la reacción de isobuteno con alcoholes, en particular con metanol para formar metil-terc-butil-éter, se desarrollaron diversas variantes de procedimiento (véase: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, versión Online, 2004, Wiley & Sons, clave metil-terc-butil-éter y la bibliografía allí citada; Obenaus, Fritz; Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie (1980), 33(6), 271-275; documentos DE 2629769; DE 2853769). En principio, todos los procedimientos conocidos para la reacción del isobuteno con etanol se pueden emplear de manera adecuada como etapa a) del procedimiento en el marco de la presente invención.

40 Preferiblemente, en la etapa a), la reacción se lleva a cabo en fase líquida en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. Las zonas de reacción pueden realizarse mediante reactores habituales. En calidad de reactores, en los que el alcohol se hace reaccionar con el isobuteno hasta cerca del equilibrio termodinámico, pueden emplearse reactores de lecho fijo habituales (reactores de haces de tubos, reactores de lecho fijo adiabáticos, reactores de circulación). Estos pueden hacerse funcionar con o sin reflujo parcial, pudiendo eventualmente enfriarse la corriente de reflujo. De manera particularmente preferida, en la etapa a) se emplea un sistema de reactores que presenta dos zonas de reacción, preferiblemente dos reactores, en particular dos reactores de lecho fijo, en los que el primero de los dos reactores de la serie es hecho funcionar como reactor de circulación opcionalmente con una refrigeración externa, y el segundo reactor es hecho funcionar en paso recto, preferiblemente a una temperatura reducida con respecto al primer reactor.

50 La eterificación en la etapa a) puede llevarse a cabo a temperaturas de 10 a 160°C, preferiblemente a temperaturas de 20 a 110°C y, de manera particularmente preferida, a temperaturas de 30 a 70°C. La presión a la que se lleva a cabo la eterificación asciende preferiblemente a 5 hasta 50 bar_{absoluto} (bara), preferiblemente a 10 hasta 20 bara. Dado que el equilibrio termodinámico entre etanol/isobuteno y éter a baja temperatura se encuentra predominantemente en el lado del éter, en el caso de emplear varias zonas de reacción se prefiere poner en funcionamiento la primera de las zonas de reacción a una temperatura mayor (elevada velocidad de reacción) que las siguientes zonas de reacción (aprovechamiento de la posición de equilibrio).

En calidad de catalizador de carácter ácido se emplea en las zonas de reacción, independientemente de que éstas se realicen, p. ej., en forma de reactores de tubos o como columnas de destilación reactiva, preferiblemente una sustancia sólida que no sea soluble en la mezcla de materiales de partida ni en la mezcla de productos, con centros de carácter ácido en superficie. Bajo las condiciones de reacción, el catalizador no debería emitir a la mezcla de productos, preferiblemente, ninguna sustancia de carácter ácido, ya que esto podría conducir a una corrosión y a pérdidas de rendimiento.

La actividad de los catalizadores se elige preferiblemente de manera que catalicen, bajo las condiciones de reacción, la adición de etanol en isobuteno, pero apenas la adición a butenos lineales. Además, los catalizadores no deberían catalizar o sólo en pequeña medida, en lo posible, la oligomerización de butenos lineales y la formación de dietil-éter a partir de dos moléculas del etanol empleado. En relación a un elevado rendimiento en 1-buteno y una escasa complejidad de la destilación, la actividad para la isomerización de 1-buteno para formar 2-buteno debería ser preferiblemente baja.

En calidad de catalizadores sólidos pueden utilizarse, por ejemplo, zeolitas, bentonitas activadas con ácidos y/o arcillas, óxidos de zirconio sulfatados, montmorillonitas o resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido.

Un grupo de catalizadores de carácter ácido empleados, preferido en la etapa a) 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, vinil-tolueno, vinil-naftaleno, vinil-etilbenceno, metilestireno, vinil-clorobenceno, vinil-xileno y divinilbenceno. En particular, los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno se utilizan como etapa precursora 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 bien contracción y capacidad de intercambio pueden variarse mediante el proceso de preparación.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse en su forma H. Resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno-divinilbenceno se comercializan, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite[®] C20, Duolite[®] C26, Amberlyst[®] 15, Amberlyst[®] 35, Amberlyst[®] 46, Amberlite[®] IR-120, Amberlite[®] 200, Dowex[®] 50, Lewatit[®] SPC 118, Lewatit[®] SPC 108, 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 los granos 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 intervalos más estrechos o más amplios. Así, por ejemplo, pueden emplearse resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos 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 de la capacidad en mol/kg se refieren a la resina intercambiadora de iones secada en cada caso hasta constancia de peso en una corriente de nitrógeno caliente a, p. ej., 105°C).

En la parte de reacción de una destilación reactiva, presente eventualmente en la etapa a) del procedimiento como zona de reacción, pueden emplearse los mismos catalizadores como los que se pueden emplear en los reactores sencillos. En la columna de destilación reactiva, el catalizador puede estar integrado en el empaquetamiento, por ejemplo KataMax[®] (tal como se describe en el documento EP 0 428 265) o KataPak[®] (tal como se describe en el documento EP 0 396 650 o DE 298 07 007.3 U1), o puede estar polimerizado sobre cuerpos moldeados (tal como se describe en el documento US 5 244 929).

Puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción en la etapa a) a una temperatura en al menos una zona de reacción de 30 a 50°C y emplear un catalizador que presente una capacidad mayor que 3 a 5,5 mol/kg. Catalizadores que presentan una capacidad en el intervalo indicado son, p. ej., las resinas intercambiadoras de iones "Amberlyst[®] 15" y "Amberlyst[®] 35" de la razón social Rohm und Haas. Asimismo, puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción en la etapa a) a una temperatura en al menos una zona de reacción de 51 a 70°C y emplear un catalizador que presente una capacidad de 0,5 a 3 mol/kg. Un catalizador que presenta una capacidad en el intervalo indicado es, p. ej., la resina intercambiadora de iones "Amberlyst[®] 46" de la razón social Rohm und Haas. Mediante la adaptación

mencionada de la temperatura de reacción a la capacidad del catalizador puede reducirse o bien impedirse la formación de 2-butenos mediante una isomerización de 1-buteno para formar 2-buteno. Los datos de la capacidad se refieren a la resina intercambiadora de iones secada en cada caso hasta constancia de peso en una corriente de nitrógeno caliente (p. ej. 105°C).

5 De manera particularmente preferida, la reacción en la primera etapa del procedimiento se lleva a cabo antes de la etapa de destilación (antes de la columna de destilación o antes de la columna de destilación reactiva) con una LHSV (velocidad espacial horaria de líquido) de 0,3 a 2,5 $\text{m}^3/(\text{m}^3_{\text{CAT}}\text{h})$, preferiblemente de 0,5 a 2 $\text{m}^3/(\text{m}^3_{\text{CAT}}\text{h})$ (volumen de precursor a volumen de catalizador por hora). De manera muy particularmente preferida, estos parámetros del procedimiento se ajustan cuando también se utilizan las condiciones indicadas como preferidas en los párrafos precedentes en relación con la temperatura, presión y/o capacidad del catalizador.

15 Como ya se ha indicado, en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la adición del etanol al isobuteno puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de carácter ácido conforme a la etapa a) de manera que al menos una zona de reacción se realiza como destilación reactiva. Así, la eterificación catalizada con ácidos en la etapa a) puede llevarse a cabo, en particular, en al menos tres zonas de reacción, estando realizada al menos una, de manera particularmente preferida la última zona de reacción como destilación reactiva. En la o las zonas de reacción realizadas, p. ej., como reactor o reactores de lecho fijo se prepara en tal caso primeramente en un catalizador de carácter ácido procedente de la fracción I con contenido en isobuteno y el etanol una mezcla de reacción que, en relación con su concentración en isobuteno, etanol y terc-butil-éter, se encuentra próxima al equilibrio termodinámico. La conversión del isobuteno asciende en tal caso preferiblemente a más de 80%. Esta mezcla se alimenta a la columna de destilación reactiva en la siguiente/última zona de reacción, haciéndose reaccionar otra parte del isobuteno para formar el éter. De manera muy particularmente preferida, la etapa a) se lleva a cabo en un sistema de reactores que presenta dos reactores conectados en serie y una destilación reactiva, haciéndose funcionar el primero de los dos reactores preferiblemente como reactor con reflujo de una parte del producto de reacción, y haciéndose reaccionar el segundo reactor en un paso recto, y alimentándose la fracción extraída del segundo reactor a la destilación reactiva.

20 En la parte de reacción de la destilación reactiva pueden emplearse los mismos catalizadores que los descritos arriba para la forma de realización sencilla de la etapa del procedimiento sin el uso de una destilación reactiva.

25 La reacción del isobuteno con etanol para formar ETBE tiene lugar en la destilación reactiva, preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 10 a 140°C, preferiblemente a 30 hasta 90°C, de manera particularmente preferida a 40 hasta 70°C (temperatura en la zona de la columna en la que se encuentre el catalizador. La temperatura en el fondo de la columna puede ser claramente superior).

30 En particular, el ETBE se prepara mediante reacción con etanol de una manera tal como se describe en el documento DE 101 02 082 para la reacción de metanol con isobuteno para formar MTBE. La mezcla de hidrocarburos C_4 que presenta isobuteno se alimenta en el o los reactores previos junto con etanol. En los reactores previos resulta una mezcla en la que el isobuteno, etanol y ETBE se encuentran en equilibrio o casi en equilibrio. Esta mezcla de reacción se introduce en la columna de destilación reactiva.

35 En la fracción de afluencia de la columna de destilación reactiva está contenido más etanol que el que se consume para la reacción completa del isobuteno todavía presente. El exceso en alcohol debería, además, dimensionarse de modo que esté presente una cantidad suficiente de alcohol para el azeótropo que se forma a base de etanol e hidrocarburos C_4 .

40 Opcionalmente, por ejemplo cuando el contenido en etanol en la fracción de afluencia de la columna se encuentre por debajo del valor máximo permitido, puede aportarse por mezcladura etanol adicional a la fracción de afluencia de la columna. Además de ello, en la parte superior de la columna de destilación reactiva por encima de la fracción de afluencia de la columna y por debajo de un distribuidor de líquido o en un distribuidor de líquido por encima o en la zona reactiva puede tener lugar una alimentación de etanol a través de un dispositivo separado. Una alimentación adicional de etanol puede tener lugar, p. ej., en el reflujo de la columna o directamente en los empaquetamientos reactivos. La alimentación adicional de etanol debería dimensionarse de modo que en los empaquetamientos de la zona reactiva el contenido en etanol en la fase líquida sea preferiblemente mayor-igual a 1,5% en masa, preferiblemente mayor-igual a 2% en masa y, de manera particularmente preferida, ascienda a 2 hasta 3% en masa.

45 Preferiblemente, la columna de destilación reactiva presenta por encima del empaquetamiento del catalizador, una

- 5 zona de una separación puramente destilativa, preferiblemente con 5 a 20, de preferencia con 5 a 15, y de manera particularmente preferida con 7 a 10 etapas de separación teóricas. La zona del catalizador se puede estimar con un efecto destilativo de 1 a 5 etapas de separación teóricas por cada metro de la altura del empaquetamiento. La zona de separación por debajo del catalizador puede comprender preferiblemente de 12 a 36, en particular de 15 a 25 etapas de separación teóricas. La altura de la zona del catalizador/zona reactiva puede determinarse mediante sencillos ensayos previos en función de la conversión deseada de isobuteno. La cantidad de catalizador se elige preferiblemente con una magnitud tal que se alcance el contenido deseado en isobuteno residual en relación con el 1-buteno en el producto de cabeza.
- 10 La fracción de afluencia a la columna de destilación reactiva puede tener lugar por encima o por debajo de la zona del catalizador. La fracción de afluencia a la columna de destilación reactiva tiene lugar preferiblemente por debajo del empaquetamiento reactivo, preferiblemente 3 a 13, de manera particularmente preferida 4 a 10 etapas de separación teóricas por debajo del empaquetamiento reactivo.
- 15 La columna de destilación reactiva se hace funcionar preferiblemente a presiones, medidas en la parte superior de la columna, de 3 bara a 25 bara, preferiblemente de 5 bara a 15 bara, en particular de 5 bara a 9 bara. La sollicitación hidráulica en el empaquetamiento catalítico de la columna asciende preferiblemente a 10% hasta 110%, preferiblemente a 20% hasta 90%, y de manera particularmente preferida a 35 hasta 75% de su sollicitación en el punto de inundación. Por sollicitación hidráulica de una columna de destilación se entiende la sollicitación técnica de flujo uniforme de la sección transversal de la columna por parte del caudal másico de vapor ascendente y el caudal másico del líquido de reflujo. El límite superior de sollicitación caracteriza la sollicitación máxima por parte del vapor y el líquido de retorno, por encima del cual disminuye el efecto de separación como consecuencia del arrastre o del estancamiento del líquido de retorno por parte de la corriente de vapor ascendente. El límite de sollicitación inferior caracteriza a la sollicitación mínima por debajo de la cual disminuye o se desmorona el efecto de separación como consecuencia de un flujo irregular – p. ej. mediante la desunión del empaquetamiento o un fuerte empapamiento a fondo de los fondos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", pág. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.).
- 20 En el punto de inundación las tensiones de empuje transmitidas por el gas al líquido se vuelven tan grandes que toda la cantidad de líquido en arrastrada en forma de gotas con el gas o porque se produce una inversión de fases en la columna (J. Mackowiak, "Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", editorial Otto Salle 1991).
- 25 La columna de destilación reactiva se hace funcionar preferiblemente con relaciones de reflujo de 0,2 a 4, en particular con aquellas que ascienden a 0,4 hasta 2, preferiblemente a 0,5 hasta 1.
- 30 Si en la etapa a) se emplea como última zona de reacción una columna de destilación reactiva, entonces puede tener lugar en ésta, como ya se ha descrito, la etapa b), a saber la separación del ETBE de los hidrocarburos que no han reaccionado. Eventualmente, se puede renunciar entonces a una etapa b) separada.
- 35 Dentro del concepto genérico de la destilación reactiva caen todas las medidas técnicas del procedimiento a las que se llevan a cabo simultáneamente la destilación y la reacción. En los reactores descritos esto se consigue mediante una ejecución particular de los empaquetamientos en una columna. Sin embargo, también es posible en el procedimiento de acuerdo con la invención separar en el espacio estas zonas, sin renunciar a las ventajas de una destilación reactiva.
- 40 Separación térmica conforme a la etapa b)
- 45 La separación térmica de la fracción extraída II procedente de la etapa a) puede tener lugar en la etapa b), p. ej., mediante destilación o fraccionamientos. Preferiblemente, la separación térmica tiene lugar mediante destilación que puede llevarse a cabo de manera habitual. La destilación puede tener lugar, p. ej., debido a que la fracción extraída II procedente del último reactor/la última zona de reacción de la serie de la etapa a) del procedimiento es alimentada a una columna de destilación. La columna puede estar equipada con un evaporador del fondo de la columna y un condensador para el producto de cabezas. Como producto del fondo III de la columna de destilación se obtiene una corriente que contiene ETBE y, eventualmente, alcohol en exceso. Además, la corriente III puede contener todavía dietiléter. El producto de cabeza IV puede devolverse a la columna en parte como reflujo. La otra parte puede ser aportada a la etapa c) del procedimiento.
- 50
- 55

Una columna de destilación empleada presenta preferiblemente más de 20, preferiblemente más de 25, de manera particularmente preferida de 30 a 50 etapas de separación teóricas. La relación del reflujo es, en función del número de etapas realizado, preferiblemente menor-igual a 1, y adopta de manera particularmente preferida valores de 0,9 a 0,6. La condensación puede llevarse a cabo frente al agua fría o el aire. Para el caldeo del evaporador de la columna puede emplearse, p. ej., vapor. Puede ser ventajoso que la corriente de afluencia a la columna sea conducida, al menos en parte, previamente vaporizada a la columna o sea directamente lanzada a la columna. Preferiblemente, para ello se aporta calor a la corriente de afluencia, en un transmisor de calor externo, p. ej. aprovechando el calor residual. Para conseguir una vaporización parcial, un vaporizador de caldera es la forma de realización preferida del transmisor de calor. Además, puede ser ventajoso emplear en la parte inferior de la columna un vaporizador intermedio caldeado con el calor del proceso o el calor residual a un nivel de temperaturas más bajo.

La afluencia a la columna tiene lugar en la etapa b) del procedimiento, preferiblemente en las etapas de separación teóricas 10 a 15. La columna se hace funcionar preferiblemente con una presión de 4 a 11, preferiblemente de 5 a 8 bara. La temperatura de la parte superior de la columna empleada en la etapa b) del procedimiento asciende preferiblemente a 40 hasta 70, preferiblemente a 45 hasta 60°C.

Si la etapa a) del procedimiento contiene una destilación reactiva, entonces la etapa b) del procedimiento puede tener lugar, en parte o por completo, preferiblemente por completo, ya en la realización de la destilación reactiva y puede eventualmente suprimirse una etapa b) separada.

Separación del etanol conforme a la etapa c)

Para la separación del etanol a partir de la corriente IV pueden emplearse diferentes métodos conocidos por el experto en la materia. Así, la separación del etanol puede tener lugar, p. ej., mediante procedimientos de membrana o mediante extracción. Preferiblemente, la separación de etanol a partir de la corriente IV tiene lugar mediante extracción. Para la extracción pueden emplearse todos los agentes de extracción que son adecuados para extraer etanol a partir de la corriente IV. Preferiblemente, en la etapa c) se lleva a cabo una extracción, en la que como agente de extracción se emplea agua o una disolución acuosa.

Preferiblemente, el producto de cabezas procedente de la etapa b) del procedimiento, el cual se obtiene en la parte superior de la columna de destilación conforme a la etapa b) o en la parte superior de la columna de destilación reactiva (etapas a) y b)), se transfiere a una columna de extracción en la que se alimenta un agente de extracción en contracorriente tal como, p. ej., agua, a través de una afluencia que se encuentra en la cercanía de la parte superior. El agente de extracción puede ser retirado a través de la salida en el fondo de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción una corriente a base de hidrocarburos V que no han reaccionado en la etapa a), la cual está empobrecida en etanol. Esta corriente es aportada a la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención. El agente de extracción que resulta en el fondo de la columna y enriquecido con etanol puede ser separado por destilación, y el etanol puede ser eventualmente devuelto al proceso como material de partida en la etapa a) cuando como agente de extracción se empleó agua, preferiblemente después de un secado. El secado puede tener lugar con ayuda de un agente de arrastre por destilación, mediante adsorción con ayuda de un agente de adsorción tal como, p. ej., un tamiz molecular, o por medio de una instalación de membranas (p. ej. pervaporación, ósmosis inversa o permeación).

La etapa c) del procedimiento puede llevarse a cabo preferiblemente en una columna de extracción. Preferiblemente, la columna de extracción presenta de 5 a 20, preferiblemente 10 a 15 etapas de separación teóricas. La extracción en la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 5 a 12, de preferencia de 7 a 10 bara y, preferiblemente, a una temperatura de 30 a 60°C, de manera particularmente preferida de 35 a 45°C. La relación de agente de extracción, en particular agua, al producto de cabezas procedente de la etapa b) del procedimiento asciende preferiblemente a 0,05 hasta 0,5, preferiblemente a 0,1 hasta 0,25 y, de manera particularmente preferida, a 0,15 hasta 0,2.

Destilación conforme a la etapa d)

Si la mezcla de sustancias de partida presenta junto a 1-buteno e isobuteno otras sustancias, en particular n-butano, isobutano y/o 2-butenos, entonces puede ser ventajoso separar la fracción V obtenida en la etapa c) del procedimiento, empobrecida en etanol o bien liberada de etanol y que presenta 1-buteno, en una fracción VI que presenta 1-buteno o bien una mezcla que presenta 1-buteno, y en al menos otra corriente que presenta al menos un compuesto elegido de isobutano, n-butano y 2-butenos. La separación tiene lugar preferiblemente por destilación. La

separación del 1-buteno VI mediante destilación de la fracción V puede tener lugar en una o varias columnas de destilación.

5 Si en la mezcla de hidrocarburos C₄ técnica empleada están presentes n-butano, isobutano y 2-butenos, entonces la separación del 1-buteno tiene lugar en una forma de realización preferida de la etapa d) del procedimiento de manera que la separación del 1-buteno se lleva a cabo en una columna de destilación en la que como producto de cabezas se obtiene una fracción de 1-buteno D-d1 que contiene isobutano, y como producto del fondo de la columna se obtiene una fracción VII que contiene al menos 2-butenos, n-butano así como 1-buteno no separado.

10 Preferiblemente, la separación se lleva a cabo en una o dos columnas de super-fraccionamiento. El fondo de la afluencia de la columna o columnas se optimiza para la mezcla de afluencia respectiva según la práctica habitual en la técnica, de manera que la misión de separación se cumple con un consumo mínimo en energía. Debido a la estrecha posición de ebullición de las mezclas a separar, las columnas se realizan preferiblemente con más de 100, de preferencia más de 125, de manera particularmente preferida con 150 o más y, de manera muy particularmente
15 preferida, con 150 a 200 etapas de separación teóricas. La relación de reflujo (cantidad de reflujo a disminución de producto destilado) depende del número de etapas realizado y de la presión de funcionamiento y puede optimizarse para la mezcla de partida. Preferiblemente, la relación de reflujo es menor-igual a 100, preferiblemente menor que 75, de manera particularmente preferida de 10 a 60. La condensación puede llevarse a cabo frente a agua fría o aire. El recipiente del producto destilado se realiza preferiblemente en forma de un separador de líquido-líquido. Con ello,
20 el agua contenida eventualmente en la corriente de afluencia puede ser separada como segunda fase en el recipiente del producto destilado y puede obtenerse un producto del fondo de la columna técnicamente anhidro.

Para el caldeo del evaporador de la columna puede emplearse un portador de calor habitual tal como, p. ej., vapor o agua caliente, así como, preferiblemente, calor residual procedente de otros procesos. En este último caso puede
25 ser ventajoso equipar a la columna con más de un evaporador. La columna se equipa preferiblemente en forma de una columna sencilla con al menos un evaporador y al menos un condensador. Debido a la elevada demanda de energía y a la pequeña diferencia de temperatura entre el fondo y la parte superior de la columna, conexiones de ahorro de energía son formas de realización particularmente preferidas. A título de ejemplo se puede remitir aquí al método de la compresión de vapores desprendidos. Otra conexión particularmente preferida es la conexión de doble
30 presión (destilación de doble efecto) en integración con una segunda columna. La segunda columna puede ser preferiblemente una columna conectada en paralelo con una misión de separación igual o diferente. En tal caso, una de las columnas se hace funcionar a una presión tan elevada que su temperatura de condensación es suficiente para el caldeo de la otra columna. En el caso de la conexión térmico-técnica de columnas con diferentes misiones de separación, en principio puede conectarse cualquier columna adecuada del procedimiento de acuerdo con la
35 invención, pero también una columna que está presente fuera del procedimiento de acuerdo con la invención en el lugar de la instalación, con la columna de acuerdo con la invención de la etapa d) del procedimiento. En el caso de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención según la Fig. 2 se ofrece la conexión de las columnas K-d1 y K-d2 en forma de una conexión de doble presión.

40 La separación conforme a la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 5 a 11 bara, preferiblemente a una presión de 6 a 8 bara. La temperatura de la parte superior a la que se lleva a cabo la separación asciende preferiblemente a 35 hasta 65°C, de preferencia a 45 hasta 50°C. Si está presente una integración térmica, puede ser ventajoso que la etapa i) del procedimiento se lleve a cabo a una temperatura más elevada y/o una presión más elevada.
45

La mezcla D-d1 obtenida como producto de cabezas, que contiene 1-buteno e isobutano, puede separarse en una segunda columna, que en esencia está realizada de igual manera que la primera columna, en 1-buteno, que precipita en forma de fracción del fondo de la columna VI, y en una fracción rica en isobutano (producto de cabezas) D-d2.

50 Si en la mezcla I técnica empleada de acuerdo con la invención no está contenido isobutano alguno, puede renunciarse eventualmente a la segunda columna. Una forma de realización de este tipo del procedimiento de acuerdo con la invención en el que está presente una etapa d) del procedimiento, que únicamente presenta una columna de destilación para la separación de 1-buteno de n-butano y 2-butenos, se representa en la Fig. 1a.

55 Si en la mezcla I técnica empleada de acuerdo con la invención no está contenido ningún n-butano y/o ningunos 2-butenos, o si en la mezcla técnica está contenida al menos, menos de 1000 ppm en peso de n-butano y/o al menos, menos de 100 ppm en peso de 2-butenos y en la etapa a) no se manifiesta prácticamente isomerización alguna de 1-buteno, puede eventualmente renunciarse a la primera columna. Una forma de realización de este tipo del

procedimiento de acuerdo con la invención, en la que está presente una etapa d) del procedimiento, que únicamente presenta una columna de destilación para la separación de 1-buteno a partir de isobutano, se representa en la Fig. 1b.

5 En la etapa d) del procedimiento pueden precipitar, en función de la composición de partida de los hidrocarburos C₄, junto a 1-buteno, fracciones ricas en isobutano. Estas pueden continuar purificándose, preferiblemente para formar isobutano puro. El isobutano obtenido durante el tratamiento tiene preferiblemente una pureza de al menos 90% en masa de isobutano, de manera particularmente preferida 95% en masa de isobutano y contiene preferiblemente menos de 1000 ppm en peso, de manera particularmente preferida menos de 200 ppm en peso de olefinas. Una purificación para formar isobutano puro puede tener lugar, por ejemplo, mediante hidrogenación completa de los alquenos todavía contenidos en alcanos y subsiguiente destilación.

10 Si en las fracciones V o VI pudieran estar presentes todavía otras cantidades residuales de alcohol y éstas debieran separarse preferiblemente en virtud del uso pretendido, esto puede tener lugar, p. ej., debido a que el alcohol es separado por lavado en una etapa de extracción adicional con agua. Esta etapa de extracción puede llevarse a cabo tal como se describe en la etapa c). Puede ser ventajoso si después de otra etapa de extracción con agua, la fracción obtenida se libera de agua en una etapa de secado subsiguiente.

Sustancias de partida

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse todas las mezclas de hidrocarburos C₄ técnicas que habitualmente se encuentran a disposición que presentan 1-buteno, n-butano y 2000 ppm en peso hasta 8% en masa de isobuteno, referido al 1-buteno, preferiblemente 2500 ppm en peso a 3% en masa de isobuteno referido al 1-buteno. Corrientes C₄ con contenido en isobuteno adecuadas pueden ser, por ejemplo, aquellas tal como se obtienen en el tratamiento de corrientes C₄, p. ej. procedentes de refineries, de craqueadores (por ejemplo craqueadores al vapor, craqueadores Kat), a partir de síntesis de Fischer-Tropsch, a partir de la deshidratación de butanos, a partir de la isomerización en el esqueleto de butenos lineales y aquellas que se obtienen por metátesis de olefinas. Estas técnicas se describen en la bibliografía científica. (K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH 5ª edición, 1998, páginas 23 a 24; 65 a 99; 122 a 124).

30 Preferiblemente, se emplean corrientes C₄, tal como se emplean en el tratamiento de corrientes C₄ procedentes de craqueadores Kat (FCC) o a partir de craqueadores al vapor, que se hacen funcionar primariamente para la producción de eteno y propeno y en las que como materias primas se emplean, por ejemplo, gases de refinería, nafta, gasóleo, LPG (gas licuado de petróleo) y NGL (líquido de gas natural), eventualmente después de la separación de una parte del isobuteno. De manera muy particularmente preferida, en calidad de mezclas técnicas con contenido en isobuteno se emplean fracciones de refinado II pobres en isobuteno, por ejemplo procedentes de instalaciones de TBA, ETBE o MTBE, corrientes residuales de oligomerizaciones o polimerizaciones, u otras corrientes de materias primas pobres en isobuteno tales como C₄ de FCC, así como mezclas arbitrarias a partir de las fuentes arriba mencionadas.

40 De manera muy particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea una mezcla técnica I de hidrocarburos C₄ que presenta una proporción de 1-buteno mayor que 50% en masa, preferiblemente mayor que 70% en masa, de preferencia mayor que 80% en masa, de manera particularmente preferida mayor que 90% en masa, y de manera particularmente preferida mayor que 95% en masa. Mezclas técnicas de este tipo pueden proceder, en particular, de procedimientos habituales para la separación de isobuteno a partir de corrientes con contenido en 1-buteno.

50 Para el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso separar de la mezcla de partida hidrocarburos varias veces insaturados tales como 1,3-butadieno. Esto puede tener lugar según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante extracción, destilación extractiva o formación de complejos (véase, K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH 5ª edición, 1998, páginas 119-121). Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean mezclas I técnicas que presentan una proporción de compuestos varias veces insaturados menor que – igual a 20 ppm en masa, preferiblemente menor que – igual a 5 ppm en masa.

55 Una alternativa para la separación de los hidrocarburos varias veces insaturados es una reacción química selectiva. Así, por ejemplo, 1,3-butadieno se puede hidrogenar selectivamente para formar butenos lineales tal como se describe, p. ej., en el documento EP 0 523 482. También mediante reacciones selectivas del 1,3-butadieno, por ejemplo dimerización para formar ciclo-octadieno, trimerización para formar ciclo-dodecatrieno, reacción de Diels-

Alder, p. ej. con ácido maleico o anhídrido del ácido maleico, reacciones de polimerización o telomerización, el 1,3-butadieno se puede separar, al menos en parte. Si como materia prima se empleó un corte C₄ de craqueo, en todos los casos queda una mezcla de hidrocarburos (p. ej. refinado I o C₄ de craqueo selectivamente hidrogenado (HCC₄)) que contiene principalmente los hidrocarburos saturados n-butano e isobutano y las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-

5 butenos. La proporción de isobuteno en esta mezcla de hidrocarburos puede reducirse eventualmente mediante procedimientos adecuados, tal como los arriba descritos, a una proporción de acuerdo con la invención de 2000 ppm en peso a 8% en masa, referido al contenido en 1-buteno.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, en una etapa de purificación adicional que se antepone a uno o varias de las etapas a), b), c) o d) del procedimiento, se hidrogenan catalíticamente de forma selectiva hidrocarburos varias veces insaturados contenidos en las corrientes de hidrocarburos C₄. De manera particularmente preferida, una etapa de purificación de este tipo está prevista al menos delante de la etapa a) o d) del procedimiento y, de manera muy particularmente preferida, delante de la etapa d) del procedimiento, en particular cuando no se pueda excluir la posibilidad de que las corrientes de hidrocarburos C₄ técnicas empleadas presenten

15 hidrocarburos varias veces insaturados.

En el caso de los hidrocarburos varias veces insaturados se trata principalmente de 1,3-butadieno; 1,2-butadieno, butenina y 1-butina están contenidos, en todo caso, en una cantidad claramente menor. La hidrogenación puede tener lugar en un proceso de hidrogenación de una o varias etapas, preferiblemente en un proceso de hidrogenación de múltiples etapas en la fase líquida en un contacto con paladio. Para disminuir el contenido en 1,3-butadieno, preferiblemente por debajo de 1000 ppm en masa (ppm en peso), preferiblemente menor que 100 ppm en peso, de manera particularmente preferida menor-igual a 20 ppm en peso, y de manera muy particularmente preferida menor-igual a 5 ppm en peso, se trabaja en tal caso en la última etapa de la hidrogenación con la adición de un moderador que aumenta la selectividad del contacto con paladio. Preferiblemente, en calidad de moderador se emplea monóxido de carbono que se agrega en una proporción 0,05 a 100 ppm en masa (ppm en peso). De manera particularmente preferida, la hidrogenación de los compuestos varias veces insaturados tiene lugar en al menos dos etapas de reacción, llevándose a cabo al menos la última etapa de reacción en presencia de 0,05 a 100 ppm en masa de monóxido de carbono. El contenido en hidrocarburos varias veces insaturados debería ascender, en la

20 afluencia a esta etapa, a por debajo de 1% en masa, preferiblemente por debajo de 0,5% en masa. En la bibliografía, este tipo de hidrogenación selectiva de contenidos residuales en 1,3-butadieno se conoce con la denominación SHP (selective hydrogenation process – proceso de hidrogenación selectiva) (véase el documento EP 0 081 041; Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73).

Si en las corrientes C₄ con contenido en isobuteno están contenidas cantidades de más de 1% en masa de hidrocarburos varias veces insaturados tales como 1,3-butadieno, éstas se hacen reaccionar preferiblemente en hidrogenaciones antepuestas. Estas hidrogenaciones se llevan a cabo preferiblemente en la fase líquida en un contacto con paladio. En función del contenido de hidrocarburos insaturados, la hidrogenación puede llevarse a cabo en varias etapas. Para la reacción de craqueo C₄ procedente de un craqueador al vapor con un contenido en 1,3-butadieno de típicamente 38 a 45% se ha acreditado una realización de la hidrogenación en dos etapas. En tal caso, etapas individuales o todas las etapas pueden estar equipadas con un retorno parcial del producto. En la fracción extraída se pueden obtener de esta forma concentraciones de 1,3-butadieno menores que 1%, de modo que puede tener lugar una reacción ulterior en una hidrogenación selectiva (SHP).

35 40

Mezclas de hidrocarburos C₄ empleables pueden atravesar, antes de la entrada al procedimiento de acuerdo con la invención, una o varias de otras etapas del proceso. Esta o estas etapas del proceso pueden ser, por ejemplo, también un procedimiento o bien etapa o etapas del procedimiento para la separación de isobuteno a partir de mezclas de hidrocarburos C₄. En particular, también este tipo de mezclas pueden emplearse como mezcla de partida en la etapa a) de acuerdo con la invención tal como se obtienen en la preparación de terc-butanol (TBA) a partir de isobuteno después de la separación del TBA. De este modo puede realizarse en cada caso un concepto global adaptado individualmente para el tratamiento con el portafolio de productos correspondiente.

45 50

Procedimientos típicos, que pueden estar antepuestos a los procedimientos de acuerdo con la invención, son lavados con agua, procedimientos de purificación en adsorbedores, procedimientos de secado y destilaciones.

55 Lavados con agua

Mediante un lavado con agua, componentes hidrófilos procedentes de la mezcla técnica de hidrocarburos a emplear que contiene isobuteno y butenos lineales pueden separarse en su totalidad o en parte, por ejemplo, componentes

nitrogenados. Ejemplos de componentes nitrogenados son acetonitrilo o N-metilpirrolidona (que puede proceder, p. ej., de una destilación extractiva de 1,3-butadieno). También compuestos oxigenados (p. ej. acetona procedente del craqueador FC) pueden separarse en parte a través de un lavado con agua. La corriente de hidrocarburos con contenido en isobuteno está saturada con agua después de un lavado con agua. Con el fin de evitar una dualidad de fases en las siguientes etapas del proceso en el reactor, la temperatura de reacción debería encontrarse allí aprox. 10°C por encima de la temperatura del lavado con agua.

Adsorbedor

Se emplean adsorbedores con el fin de separar impurezas. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, cuando en una de las etapas del proceso pasan a emplearse catalizadores de metales nobles. A menudo se separan nitrógeno o compuestos de azufre a través de adsorbedores antepuestos. Ejemplos de agentes de adsorción son óxidos de aluminio, tamices moleculares, zeolitas, carbón activo, arcillas impregnadas con metales. Los agentes de adsorción son comercializados por diversas razones sociales, por ejemplo por la razón social Alcoa (Selexsorb®).

Secado

Agua eventualmente contenida en la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, la cual puede proceder, por ejemplo, de un lavado con agua, puede separarse mediante procedimientos conocidos para el secado. Procedimientos adecuados son, por ejemplo, la separación destilativa del agua en forma de azeótropo. En tal caso, a menudo se puede aprovechar un azeótropo con hidrocarburos C₄ contenidos o pueden añadirse agentes de arrastre.

El secado de la mezcla de hidrocarburos puede ser ventajoso por diversos motivos, por ejemplo para reducir la formación de alcoholes (principalmente alcohol terc-butílico) en la etapa a) del procedimiento o para evitar problemas técnicos por separación de agua o para evitar la formación de hielo a bajas temperaturas (p. ej. en el caso del almacenamiento intermedio).

Destilación

Etapas de destilación pueden aprovecharse, por ejemplo, con el fin de separar impurezas (por ejemplo compuestos de bajo punto de ebullición tales como hidrocarburos C₃, compuestos de alto punto de ebullición tales como hidrocarburos C₅) o con el fin de obtener fracciones con concentraciones de isobuteno diferentes. Esto puede tener lugar tanto directamente con el refinado I o bien con el HCC₄ o después de haber recorrido una o varias de otras etapas del proceso. Mediante destilación directa del refinado I o bien del HCC₄ es posible, por ejemplo, una separación en una fracción empobrecida en 2-butenos y n-butano y más rica en isobuteno.

En función de la composición de la mezcla de hidrocarburos técnica a emplear y/o de las purezas de los productos diana, la mezcla de hidrocarburos técnica puede emplearse por lo tanto directamente en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención o bien sólo después de un tratamiento previo a través de uno o varios de los procedimientos antes mencionados.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse, en función de la composición del precursor I, en calidad de fracciones V y/o VI con contenido en 1-buteno, mezclas que contienen más de 98% en masa de 1-buteno, preferiblemente más de 99,6% en masa y menos de 2000 ppm en peso de isobuteno, preferiblemente de 0 a 1500 ppm en peso, preferiblemente de 50 a 50 ppm en peso de isobuteno. Estas mezclas contienen menos de 0,05% en masa de 2-butenos. De manera particularmente preferida, las mezclas contienen menos de 5% ppm en masa de compuestos orgánicos con contenido en oxígeno. Esto puede alcanzarse, particularmente, debido a que compuestos de éter tales como dietiléter o ETBE, se separan en la etapa b) del procedimiento y el etanol se retira de la mezcla mediante correspondientes extracciones o bien lavados con agua. De manera muy particularmente preferida, las mezclas contienen menos de 50 ppm en masa de agua. Esto puede alcanzarse, en particular, debido a que el agua se separa de la mezcla mediante secados correspondientemente frecuentes o mediante un secado suficientemente dimensionado.

Las mezclas pueden utilizarse, p. ej., como sustancias de partida con contenido en 1-buteno en la copolimerización de etileno con 1-buteno. La mezcla puede emplearse, por ejemplo, en forma de comonomero en la preparación de polietileno (LLDPE o HDPE) así como de polímeros mixtos de etileno y propileno. Constituye una sustancia de partida para la preparación de butan-2-ol, óxido de buteno, valeraldehído. Otro uso del 1-buteno preparado de acuerdo con la invención y casi exento de isobuteno es la preparación de oligómeros de n-buteno, en particular

según el proceso octol. Opcionalmente, los productos preparados de acuerdo con la invención se utilizan, preferiblemente después de la separación de compuestos oxigenados presentes, para reacciones de alquilación y para la preparación de oligómeros.

5 Descripción de las Figuras

Con ayuda de las figuras Fig. 1 y 2 se describe seguidamente con mayor detalle el procedimiento de acuerdo con la invención, sin que el procedimiento deba limitarse a los tipos de realización representados en ellas a modo de ejemplo. En las representaciones esquemáticas sólo se representan las etapas esenciales. A favor de una mejor perspectiva, se renunció en parte a la representación de corrientes habituales en la técnica del procedimiento tales como, p. ej., corrientes de agua de refrigeración, corrientes de circuito, retornos del catalizador o retroalimentaciones, y/o sistemas de aparatos habituales tales como intercambiadores de calor o separadores.

Las designaciones en las figuras Fig. 1 a Fig. 6 tienen los siguientes significados:

15	I	mezcla técnica de hidrocarburos C ₄ que contiene 1-buteno, 2000 ppm en peso a 3% en masa de isobuteno y eventualmente n-butano, isobutano y/o 2-butenos
	II	fracción extraída del reactor procedente del último reactor de eterificación
	III	fracción que presenta ETBE
20	IV	fracción que presenta 1-buteno y etanol así como, eventualmente, n-butano, isobutano y/o 2-butenos
	V	corriente empobrecida en etanol
	VI	fracción de 1-buteno
	VII	fracción que presenta n-butano, isobutano y/o 2-butenos
	Et	etanol
25	D-d1	producto de cabezas de K-d1
	D-d2	producto de cabezas de K-d2 (fracción de isobutano)
	E-c1	afluencia de agente de extracción
	E-c2	salida de agente de extracción
30	K-b1	columna de destilación
	K-c1	columna de extracción
	K-d1	columna de destilación
	K-d2	columna de destilación
35	R-a1	reactor
	R-a2	reactor
	W-b1	evaporador del fondo de la columna
	W-b2	condensador
40	W-d1	evaporador del fondo de la columna
	W-d2	condensador
	W-d3	evaporador del fondo de la columna
	W-d4	condensador

45 Fig. 1a

En la variante del procedimiento de acuerdo con la invención representada esquemáticamente en la Fig. 1a se introduce la mezcla I técnica junto con etanol (Et) primeramente en un primer reactor de eterificación R-a1, el cual está realizado preferiblemente como reactor de bucle. El producto procedente del primer reactor se introduce en un segundo reactor de eterificación R-a2 (modo de proceder posible con una temperatura igual o diferente, etc.). La fracción extraída II procedente del segundo reactor de eterificación se transfiere a una columna de destilación K-b1 que está equipada con un condensador W-b2 para el producto de cabezas y un evaporador del fondo de la columna W-b1. Una parte del producto de cabezas se devuelve a la columna en forma de reflujo. Como producto de cabezas se retira la corriente IV que presenta esencialmente 1-buteno, n-butano y etanol, y como producto del fondo de la columna se obtiene una corriente III que presenta ETBE. El producto de cabezas IV se introduce abajo en una columna de extracción K-c1 en la que se alimenta en contracorriente un agente de extracción tal como, p. ej., agua, a través de la afluencia E-c1 que se encuentra en la parte superior, agente que es retirado a través de la salida E-c2 en el fondo de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción una

corriente V que está empobrecida en etanol. Esta corriente V se alimenta lateralmente a una columna de destilación K-d1 que está equipada con un evaporador del fondo de la columna W-d1 y en la parte superior con un condensador W-d2 y, eventualmente, un decantador, y se separa en una fracción VII que presenta 2-butenos y n-butano, que es retirada en el fondo de la columna, y en una fracción VI que presenta 1-buteno casi exento de isobuteno que eventualmente es separada en un decantador de la fase acuosa. La parte superior de la columna K-d1 está equipada así de manera que una parte puede ser devuelta a la columna en forma de reflujo.

Fig. 1b

La instalación para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, representada en la Figura 1b, corresponde a la instalación conforme a la Figura 1a. La diferencia estriba esencialmente en que en la columna K-d1 no se separa o separan ni 2-butenos ni, eventualmente, n-butano de 1-buteno, sino isobutano (producto de cabezas) del 1-buteno (producto del fondo de la columna). Este modo de proceder puede elegirse cuando la corriente V no presente prácticamente n-butano o 2-butenos algunos, es decir, estas sustancias no deben estar contenidas ni en el precursor I ni deben resultar 2-butenos mediante isomerización de 1-buteno.

Fig. 2

En esta figura se representa una variante de la instalación representada en la Fig. 1a. En el caso de esta variante, las etapas a) a c) se llevan a cabo en una conexión representada como en la Fig. 1a. La etapa d) se lleva a cabo, a diferencia de la variante conforme a la Fig. 1a, en dos columnas de destilación. La corriente V obtenida de la columna de extracción K-c1, empobrecida en etanol, se transfiere a la columna de destilación K-d1 en la que se separa a través de la parte superior una fracción D-d1 con contenido en 1-buteno, casi exenta de isobuteno. Como producto del fondo de la columna se obtiene una fracción VII que presenta 2-butenos y n-butano. El destilado D-d1 de la columna K-d1 se conduce directamente a otra columna K-d2 que está equipada con un evaporador del fondo de la columna W-d3 y en la parte superior con un condensador W-d4 en el que se separa en un producto del fondo de la columna VI con contenido en 1-buteno y en un producto de cabezas D-d2 que presenta isobutano y/o compuestos de bajo punto de ebullición.

Los siguientes ejemplos han de explicar la invención sin limitar el alcance de protección que resulta de las reivindicaciones y de la parte descriptiva.

Ejemplos

Los siguientes cálculos de los Ejemplos se llevaron a cabo con el programa de simulación ASPEN Plus. Con el fin de crear datos transparentes y reproducibles, solamente se emplearon datos de sustancias a los que se puede acceder de forma general. Además, en todas las variantes se renunció al empleo de una destilación reactiva. Mediante estas simplificaciones resulta fácilmente posible para el experto en la materia entender los cálculos. Los métodos empleados no poseen ciertamente precisión suficiente alguna para la interpretación de instalaciones técnicas, pero las diferencias cualitativas de las conexiones se determinan correctamente. En todas las variantes mostradas pudo aumentarse la conversión de isobuteno mediante el empleo de una o varias destilaciones reactivas.

En los ejemplos se utilizó el método Property "UNIFAC-DMD" (véase J. Gmehling, J. Li, y M. Schiller, Ind, Eng. Chem. Res. 32 (1993), págs. 178-193). Se asumieron las siguientes suposiciones:

- para el reactor R-a1 se supuso en cada caso un volumen de catalizador de 10 l y para el reactor R-a2 se supuso en cada caso un volumen del reactor de 7,5 l. Ambos reactores estaban cargados con el intercambiador de iones Amberlyst[®] 15. Para el modelado del reactor se utilizó en los cálculos un modelo de reactor cinético que se basa en numerosos datos de medición experimentales. Por lo tanto, en los ejemplos se mencionan en cada caso también las temperaturas de la reacción que se supusieron en el modelado del reactor. Dado que también se menciona en cada caso la composición de las corrientes entrantes y salientes de la etapa de reacción, resulta posible para el experto en la materia, mediante disposición consecutiva de los reactores con conversiones firmemente predeterminadas, calcular posteriormente el Ejemplo sin conocer las ecuaciones exactas para la cinética. La presión del reactor ascendió en todos los Ejemplos a 13 bar (abs).
- En las columnas de ETBE se separó por la parte superior un azeótropo de C₄/etanol. El EtOH se separó por lavado en extractores con agua que fueron modelados como disociadores de componentes sencillos.
- La mezcla de EtOH-agua obtenida a partir de los extractores se elaboró por destilación K-EtOH en otra columna que no está representada en los esquemas de conexiones. Los dos productos del K-EtOH pueden

hacerse recircular – eventualmente después de un secado adecuado del etanol, al proceso.

5 En todos los ejemplos el isobuteno contenido en la corriente de materias primas C₄ (I) al reactor R-a1 (véase la Fig. 1a, 1b o bien 2) debería separarse químicamente mediante síntesis de ETBE y prepararse 1-buteno con una pureza mayor que 99,6% en masa. En el producto de 1-buteno deberían estar presentes como máximo 2000 ppm de isobuteno, 500 ppm de 2-butenos y 2000 ppm de butano (véase la Tabla 1).

Tabla 1: Especificación requerida de 1-buteno (en % en masa)

Componentes [%]	Especificación de 1-buteno
Isobutano + n-butano	< 0,2000
Isobuteno	< 0,2000
1-buteno	> 99,6000
trans-2-buteno + cis-2-buteno	< 0,0500

10 Ejemplo 1a:

15 El Ejemplo 1a corresponde a la variante representada en la Fig. 1a. Como afluencia al reactor R-a1 se supuso, conforme a la Fig. 1a, una corriente de materias primas (I) de 10 kg/h con 8% en masa de n-butano, 2% en masa de isobuteno y 90% en masa de 1-buteno y una corriente de etanol de 3 kg/h (véase la Tabla 2).

Tabla 2: Composición de la corriente de entrada de C₄ (I) así como de la corriente de entrada de etanol (Et) para el Ejemplo 1a (en % en masa).

	Alimentación de C ₄ (I)	Etanol (Et)
Caudal másico [kg/h]	10,000	3,000
Componentes [%]		
Isobuteno	2,0000	
1-buteno	90,000	
n.butano	8,0000	
trans-2-buteno		
cis-2-buteno		
ETBE		
Etanol		100,0000

20 Con una temperatura de reacción de 46 °C para R-a1 y de 40 °C para R-a2 resultó para la corriente II la composición indicada en la Tabla 3. En la etapa de destilación K-b1 se separó el ETBE en forma de producto del fondo de la columna (III). La columna tenía 50 etapas teóricas y se hizo funcionar a una relación de retorno de 0,9 y una presión de 6 bar (abs). La afluencia tuvo lugar por encima de la etapa 30. El destilado de esta columna (IV) era un azeótropo de C₄/EtOH del que se separó por lavado el etanol con agua en la columna de extracción K-f1.

25 Tabla 3: Composición de las corrientes de entrada y de salida de la columna K-b1 (II, III y IV) para el Ejemplo 1a (% en masa)

	Afluencia a K-b1 (II)	Producto del fondo de la columna K-b1 (III)	Destilado de K-b1 (IV)
Caudal másico [kg/h]	13,000	3,055	9,945
Componentes [%]			
Isobuteno	0,1364		0,1783
1-buteno	69,1938		90,4494
n-butano	6,1538		8,0442
trans-2-buteno	0,0185		0,0242
cis-2-buteno	0,0185		0,0242
ETBE	2,5533	10,8649	
Etanol	21,9257	89,1351	1,2797

30

5 El refinado (V) exento de etanol de la columna de extracción K-c1 se aportó a una columna de C₄ K-d1 en la que presumiblemente se separaron n-butano y 2-butenos por encima del fondo de la columna (VII). La columna tenía 150 etapas teóricas y se hizo funcionar a una relación de retorno de 19 y a una presión de 8 bar (abs). La afluencia a la columna tuvo lugar por encima de la etapa 85. Como producto de cabezas (VI) se obtuvo una fracción que contenía más de 99,6% en masa de 1-buteno y que satisfacía la especificación requerida en la Tabla 1 para el producto 1-buteno (véase la Tabla 4).

10 Tabla 4: Composición de las corrientes de entrada y de salida de la columna K-d1 (V, VI y VII) para el Ejemplo 1a (en % en masa).

	Afluencia a K-d1 (V)	Destilado de K-d1 (VI)	Producto del fondo de la columna K-d1 (VII)
Caudal másico [kg/h]	9,818	8,998	0,820
Componentes [%]			
Isobuteno	0,1806	0,1968	0,0029
1-buteno	91,6217	99,7000	3,0002
n-butano	8,1485	0,1032	96,4089
trans-2-buteno	0,0246		0,2939
cis-2-buteno	0,0246		0,2939
ETBE			0,0002
Etanol			

Ejemplo 1b:

15 El siguiente cálculo de Ejemplo corresponde a la variante de procedimiento representada en la Fig. 1b. Como afluencia al reactor R-a1 se supuso, conforme a la Fig. 1b, una corriente de materias primas (I) de 10 kg/h con 4% en masa de isobutano, 1% en masa de isobuteno y 95% en masa de 1-buteno y una corriente de etanol de 1,5 kg/h (véase la Tabla 5).

20 Tabla 5: Composición de la corriente de entrada C₄ (I) así como de la corriente de entrada de etanol (Et) para el Ejemplo 1b (en % en masa).

	Alimentación de C ₄ (I)	Etanol (Et)
Caudal másico [kg/h]	10,000	1,500
Componentes [%]		
Isobutano	4,0000	
Isobuteno	1,0000	
1-buteno	95,0000	
trans-2-buteno		
cis-2-buteno		
ETBE		
Etanol		100,0000

25 Con una temperatura de reacción de 41,5 °C para R-a1 y de 35 °C para R-a2 resultó para la corriente II la composición indicada en la Tabla 6. En la etapa de destilación K-b1, el ETBE se separó como producto del fondo de la columna (III). El número de etapas, la presión y la relación de retorno permanecieron invariables frente al Ejemplo 1a. El destilado de esta columna (IV) era de nuevo un azeótropo C₄/EtOH del que se separó por lavado el etanol con agua en la columna de extracción K-f1.

30 Tabla 6: Composición de las corrientes de entrada y de salida de la columna K-b1 (II, III y IV) para el Ejemplo 1b (% en masa).

	Afluencia a K-b1 (II)	Producto del fondo de la columna K-b1 (III)	Destilado de K-b1 (IV)
Caudal másico [kg/h]	11,500	1,465	10,035
Componentes [%]			
Isobutano	3,4783		3,9862

Isobuteno	0,1612		0,1847
1-buteno	82,5744		94,6337
trans-2-buteno	0,0171		0,0195
cis-2-buteno	0,0171		0,0195
ETBE	1,2900	10,1233	
Etanol	12,4619	89,8767	1,1564

5 El refinado (V) exento de etanol de la columna de extracción K-c1 se aportó a una columna de C₄ K-d1 en la que principalmente se separó isobuteno a través de la parte superior (VII). El número de etapas y la presión de funcionamiento de la columna correspondían al Ejemplo 1a, la relación de retorno estaba ajustada a 184. Como producto del fondo de la columna (VI) se obtuvo una fracción que contenía más de 99,6% en masa de 1-buteno y que satisfacía la especificación requerida en la Tabla 1 para el producto 1-buteno (véase la Tabla 7).

10 Tabla 7: Composición de las corrientes de entrada y salida de la columna K-d1 (V, VI y VII) para el Ejemplo 1b (en % en masa).

	Afluencia a K-d1 (V)	Destilado de K-d1 (VII)	Producto del fondo de la columna K-d1 (VI)
Caudal másico [kg/h]	9,919	0,415	9,504
Componentes [%]			
Isobutano	4,0329	94,9842	0,0644
Isobuteno	0,1869	0,0158	0,1944
1-buteno	95,7408	5,0000	99,7000
trans-2-buteno	0,0198		0,0206
cis-2-buteno	0,0198		0,0206
ETBE			
Etanol			

Ejemplo 2

15 El cálculo del Ejemplo siguiente corresponde a la variante de procedimiento representada en la Fig. 2. Para el Ejemplo 2 se supuso como afluencia al reactor R-a1 conforme a la Fig. 2 una corriente de materias primas (I) de 10 kg/h con 5% en masa de isobutano, 2% en masa de isobuteno, 61% en masa de 1-buteno, 10% en masa de n-butano, 8% en masa de trans-2-buteno y 14% en masa de cis-2-buteno y una corriente de etanol de 1,5 kg/h (véase la Tabla 8).

20 Tabla 8: Composición de la corriente de entrada de C₄ (I) así como de la corriente de entrada de etanol (Et) para el Ejemplo 2 (en % en masa).

	Alimentación de C ₄ (I)	Etanol (Et)
Caudal másico [kg/h]	10,000	1,500
Componentes [%]		
Isobutano	5,0000	
Isobuteno	2,0000	
1-buteno	61,0000	
n-butano	10,0000	
trans-2-buteno	8,0000	
cis-2-buteno	14,0000	
ETBE		
Etanol		100,0000

25 Con una temperatura de reacción de 50 °C para R-a1 y de 42 °C para R-a2 resultó para la corriente II la composición indicada en la Tabla 9. En la etapa de destilación K-b1, el ETBE se separó como producto del fondo de la columna (III). El número de etapas, la presión y la relación de retorno permanecieron invariables frente al Ejemplo 1a. El destilado de esta columna (IV) era de nuevo un azeótropo C₄/EtOH del que se separó por lavado el etanol con agua en la columna de extracción K-f1.

Tabla 9: Composición de las corrientes de entrada y de salida de la columna K-b1 (II, III y IV) para el Ejemplo 2 (en % en masa).

	Afluencia a K-b1 (II)	Producto del fondo de la columna K-b1 (III)	Destilado de K-b1 (IV)
Caudal másico [kg/h]	11,500	1,534	9,966
Componentes [%]			
Isobutano	4,3478		5,0170
Isobuteno	0,0457		0,0528
1-buteno	52,9649		61,1167
n-butano	8,6957		10,0340
trans-2-buteno	6,9958		8,0726
cis-2-buteno	12,2132		14,0930
ETBE	3,0838	23,1198	
Etanol	11,6531	76,8802	1,6137

5 El refinado (V) exento de etanol de la columna de extracción K-c1 se aportó a una columna de C_4 K-d1 en la que n-butano, 2-buteno y aprox. 25% del 1-buteno se separaron como producto del fondo de la columna (VII) (composición, véase la Tabla 10). La columna tenía 160 etapas teóricas y se hizo funcionar a una relación de retorno de 18 y a una presión de 8 bar (abs). La adición de alimentación tuvo lugar por encima de la etapa 80. El destilado (D-d1),
 10 consistente principalmente en 1-buteno e isobutano, se aportó para la purificación del 1-buteno a otra columna de destilación K-d2, separándose el isobutano por la parte superior (D-d2). La columna de destilación K-d2 tiene 150 etapas teóricas y se hizo funcionar a una relación de retorno de 85 y a una presión de 8 bar (abs). La adición de la alimentación tuvo lugar por encima de la etapa 75. Como producto del fondo de la columna (VI) se obtuvo una fracción que contiene más de 99,6% en masa de 1-buteno y que satisface la especificación exigida en la Tabla 2 para el producto 1-buteno (véase la Tabla 10).

15 Tabla 10: Composición de las corrientes de entrada y de salida de las columnas K-d1 (V, K-d1 y VII) y de la columna K-d2 (D-d2 y VI) para el Ejemplo 2 (en % en masa).

	Afluencia a K-d1 (V)	Producto del fondo de la columna K-d1 (VII)	Destilado de K-d1 (D-d1)	Destilado de K-d2 (D-d2)	Producto del fondo de la columna K-d2 (VI)
Caudal másico [kg/h]	9,805	4,725	5,080	0,533	4,547
Componentes [%]					
Isobutano	5,0993	0,0006	9,8417	93,5384	0,0323
Isobuteno	0,0536	0,0139	0,0905	0,0100	0,1000
1-buteno	62,1193	32,2323	89,9177	6,4516	99,7000
n-butano	10,1986	21,0022	0,1500		0,1676
trans-2-buteno	8,2050	17,0264	0,0001		0,0001
cis-2-buteno	14,3242	29,7246			
ETBE					
Etanol					

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de una fracción con contenido en 1-buteno, que comprende:
- más de 99,6% en masa de 1-buteno,
 - menos de 0,2% en masa de isobuteno,
 - menos de 0,05% en masa de 2-butenos,
- a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I que contienen al menos 1-buteno y de 2000 ppm en peso hasta 8% en masa de isobuteno referido al contenido en 1-buteno, caracterizado por las etapas de procedimiento
- a) reacción de al menos una parte del isobuteno contenido en la mezcla técnica I con etanol en una zona de reacción o una serie de al menos dos zonas de reacción conectadas una tras otra en presencia de un catalizador de carácter ácido para formar etil-terc-butil-éter,
 - b) transferencia de la fracción extraída del reactor II del último reactor de la serie a una separación térmica en la que se obtiene una fracción III que presenta etil-terc-butil-éter y una fracción IV que presenta 1-buteno y etanol, y
 - c) separación del etanol a partir de la fracción IV, obteniéndose una fracción V con contenido en 1-buteno y, opcionalmente,
 - d) separación de hidrocarburos C₄ eventualmente contenidos en la fracción IV que no son 1-buteno ni isobuteno, en al menos otra etapa de separación, obteniéndose una fracción VI con contenido en 1-buteno, en donde la reacción en la primera zona de reacción en la etapa a) se lleva a cabo con un exceso al menos tres veces molar de etanol en relación con el isobuteno contenido en la mezcla I.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una mezcla técnica de hidrocarburos C₄ I que presenta una proporción de 1-buteno mayor que 50% en masa.
- 3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa a) se lleva a cabo de manera que al menos una zona de reacción se realiza como destilación reactiva.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la eterificación catalizada con ácidos en la etapa a) se lleva a cabo de manera que la última zona de reacción se realiza como destilación reactiva en la que también se lleva a cabo la etapa b).
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la eterificación catalizada con ácidos en la etapa a) se lleva a cabo de manera que ninguna zona de reacción se realiza como destilación reactiva.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la etapa c) se lleva a cabo una extracción, y como agente de extracción se emplea agua o una disolución acuosa.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque cantidades residuales de etanol presentes en las fracciones V o VI se separan por lavado con agua en otra etapa de extracción.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se emplea una mezcla técnica I que presenta una proporción de compuestos varias veces insaturados menor-igual a 20 ppm en masa.
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque hidrocarburos varias veces insaturados contenidos en las corrientes de hidrocarburos C₄ se hidrogenan catalíticamente en una etapa de purificación adicional que está antepuesta a una o varias de las etapas a), b), c) o d) del procedimiento.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la hidrogenación de los compuestos varias veces insaturados tiene lugar en al menos dos etapas de reacción, en donde al menos la última etapa de reacción se lleva a cabo en presencia de 0,05 a 100 ppm en peso de CO.
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque como catalizador de carácter ácido se emplea una resina intercambiadora de iones.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción en la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 70 °C.

5 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la reacción en la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura en al menos una zona de reacción de 30 a 50 °C y se emplea un catalizador que presenta una capacidad de ácido mayor que 3 a 5,5 mol/kg, o porque la reacción en la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de 51 a 70 °C y se emplea un catalizador que presenta una capacidad de ácido de 0,5 a 3 mol/kg.

14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la reacción en la etapa a) del procedimiento antes de la etapa b) de destilación se lleva a cabo con una LHSV de 0,3 a 2,5 m³/(m³_{CATH}·h).

10 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la reacción en la primera zona de reacción en la etapa a) se lleva a cabo con un exceso 10 a 15 veces de etanol en relación con el isobuteno contenido en la mezcla I.

15

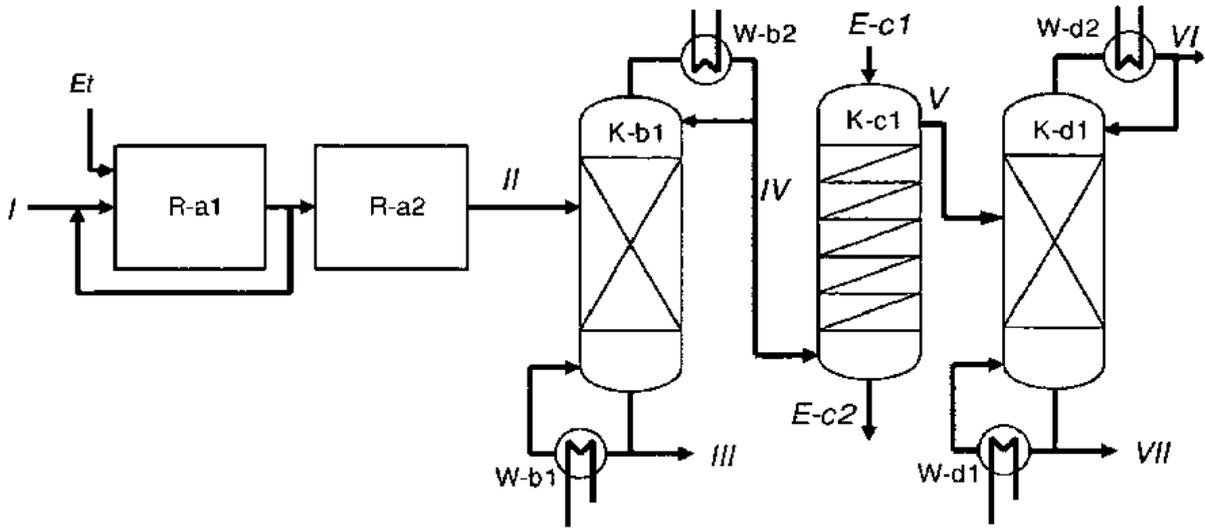


Fig. 1a

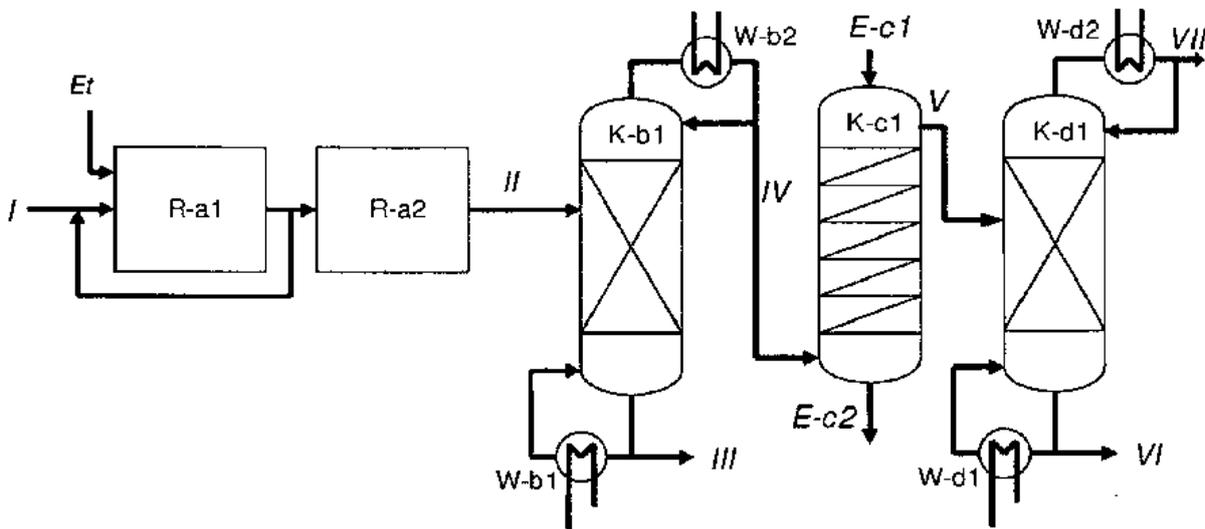


Fig. 1b

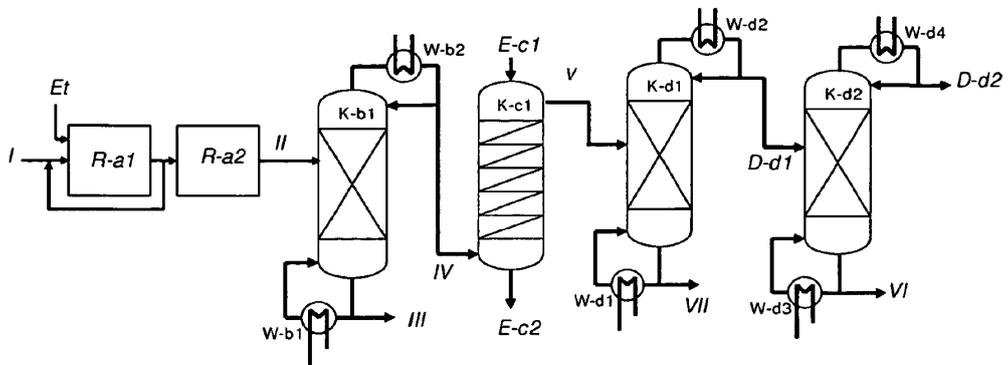


Fig. 2