

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 515**

51 Int. Cl.:

C07C 7/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2006 E 06123980 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1806330**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄**

30 Prioridad:

28.12.2005 DE 102005062700

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**RIX, ARMIN;
PETERS, UDO;
PRAEFKE, JOCHEN;
RÖTTGER, DIRK y
NIERLICH, FRANZ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 433 515 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 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ que presentan al menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos.

1-buteno se obtiene, junto a otros hidrocarburos C₄ tales como isobuteno y 2-butenos, en grandes cantidades a partir de cortes de C₄ técnicos, por ejemplo, el corte de C₄ procedente de craqueadores al vapor o unidades FCC (siglas inglesas de craqueo catalítico fluidizado). Estos cortes de C₄ se componen esencialmente de butadieno, las monoolefinas isobuteno, 1-buteno y los dos 2-butenos, así como de los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano. Debido a las escasas diferencias en los puntos de ebullición de las sustancias constitutivas y sus bajos factores de separación, un tratamiento por destilación es difícil y no es rentable. La obtención de butenos lineales y de otros productos tiene lugar, por lo tanto, la mayoría de las veces mediante una combinación de reacciones químicas y operaciones de separación físicas.

La primera etapa que, conforme a la norma, tienen en común todas las variantes de tratamiento, es la separación de la mayor parte del butadieno contenido. Éste se separa con ayuda de una destilación extractiva o se hidrogena selectivamente para formar butenos. En ambos casos permanece una mezcla de hidrocarburos (el denominado refinado I o C₄ de craqueo hidratado) que, junto a los hidrocarburos saturados n-butano e iso-butano, contiene las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos (cis y trans) y en el que están presentes hidrocarburos C₄ varias veces insaturados, típicamente en una proporción inferior a 1%.

En virtud de los puntos de ebullición estrechamente contiguos de 1-buteno e isobuteno, tampoco a partir de estas mezclas se puede separar de manera rentable 1-buteno a través de una simple destilación. A partir de refinado I o C₄ de craqueo hidratado se separa, por lo tanto, de la manera más amplia posible isobuteno mediante una reacción química selectiva. Después de la 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. Esta mezcla se puede continuar separando por destilación, por ejemplo en isobutano y 1-buteno y en una mezcla a base de los dos 2-butenos y n-butano. A partir de la fracción con contenido en 1-buteno puede obtenerse, en otras etapas de destilación, 1-buteno en una pureza elevada, el cual contiene ya sólo pequeñas cantidades de isobuteno. Esto es necesario, dado que 1-buteno se emplea en gran medida como comonomero en la polimerización de etileno, en donde las impurezas de isobuteno son indeseadas. Especificaciones típicas de 1-buteno limitan, por lo tanto, el contenido en isobuteno en el 1-buteno a menos de 2000 ppm.

Para la reacción química selectiva del isobuteno se conocen diferentes procedimientos. Una posibilidad para la separación de isobuteno es la reacción con alcoholes, por ejemplo metanol o etanol, para dar los correspondientes butil-éteres terciarios. La ventaja de esta reacción consiste en que el isobuteno se puede hacer reaccionar casi por completo en presencia de butenos lineales con una elevada selectividad (sin que se manifieste una conversión apreciable de n-butenos). Para ello, se desarrollaron diferentes variantes técnicas de procedimiento. La técnica de la destilación reactiva se ha manifestado en este caso como particularmente aprovechable para alcanzar elevadas conversiones de isobuteno.

El procedimiento técnicamente más importante es la reacción de isobuteno con metanol para dar metil-terc.-butiléter (MTBE) el cual encuentra gran uso principalmente como aditivo a los carburantes.

Otra posibilidad de la reacción química del isobuteno consiste en la reacción con agua para dar alcohol terc.-butílico (TBA). Esta vía, debido a la escasa solubilidad del agua en hidrocarburos C₄, es técnicamente más compleja que la síntesis de éter.

Otra posibilidad consiste en oligomerizar el isobuteno y separar el oligomerizado. En este caso, es desventajoso que en el caso de la separación completa de isobuteno mediante oligomerización, reaccione también una gran parte de los butenos lineales presentes para dar co-u homo-oligómeros. Otra desventaja es la isomerización parcial de 1-buteno para dar 2-butenos.

Otra posibilidad de la reacción química del isobuteno en presencia de otros hidrocarburos C₄ es la reacción con formaldehído. Los productos obtenidos en este caso se continúan elaborando, por ejemplo, para formar isopreno.

Muchas de las reacciones conocidas del isobuteno, por ejemplo para dar alcohol terc.-butílico (TBA) u oligómeros de isobuteno, no proporcionan conversión alguna completa del isobuteno o sólo proporcionan malas selectividades en el caso de conversiones elevadas en presencia de butenos lineales. Como una solución, se lleva a cabo, por ejemplo, una combinación de estos procesos con una reacción simultánea (documentos EP 0 048 893, DE 29 44

457) o posterior del isobuteno restante para dar terc.-butiléteres.

En el documento US 4.797.133 se describe, entre otros, un procedimiento en el que en una primera zona de reacción isobuteno se separa de la mezcla de hidrocarburos de partida, p. ej. mediante reacción para dar alcohol terc.-butílico (TBA) y el resto remanente se hace reaccionar en una etapa de eterificación.

En el documento DE 103 02 457 se describe un procedimiento para la preparación de oligómeros de buteno y terc.-butiléteres a partir de corrientes de C₄ con contenido en isobuteno, en el que el isobuteno en una corriente de hidrocarburos C₄ puede ser separado por completo sólo con pequeñas pérdidas de butenos lineales. En el caso de este procedimiento se oligomeriza un parte del isobuteno en una primera etapa de reacción en catalizadores de carácter ácido, y en una segunda etapa de reacción el isobuteno restante se separa mediante reacción con alcohol para formar un terc.-butiléter en una columna de destilación reactiva.

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

Todos los procedimientos recogidos en el estado conocido de la técnica con una reacción parcial del isobuteno presentan el inconveniente de que después de la separación de una parte del isobuteno, la reacción de la porción restante tiene lugar a partir de la cantidad total de los hidrocarburos C₄. Esto tiene al menos dos inconvenientes: por una parte, las grandes cantidades que deben introducirse en la segunda etapa de reacción, por otra, la concentración relativamente baja de isobuteno en la mezcla. Ambos aspectos obligan, por norma general, a un dimensionamiento indeseablemente grande del equipo de sistemas de aparatos y, la mayoría de las veces, provocan, además, un consumo de energía elevado. Por lo tanto, existía la misión de habilitar un procedimiento mejorado que no presentara una o varias de las desventajas mencionadas.

Descripción de la invención

Sorprendentemente, se encontró entonces que 1-buteno puede obtenerse a partir de una mezcla técnica de hidrocarburos C₄ que contienen al menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, con sólo pequeñas pérdidas de butenos lineales, haciendo reaccionar una parte del isobuteno en una primera etapa de reacción a) para dar productos que ebulen a más de 30°C, los hidrocarburos C₄ que no han reaccionado se separan del producto de salida de a) en la etapa b), estos hidrocarburos se separan por destilación en la etapa c) en una fracción que contiene al menos 1-buteno e isobuteno y en una fracción casi exenta de isobuteno y que contiene al menos 2-butenos y n-butano, el isobuteno contenido en la fracción con contenido en isobuteno se hace reaccionar en la etapa d) con un alcohol en presencia de un catalizador de carácter ácido para dar terc.-butiléteres, los hidrocarburos C₄ que no han reaccionado del producto de salida de la etapa d) se separan en la etapa e) y 1-buteno se separa por destilación en la etapa f) a partir del producto de salida de la etapa e).

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I, los cuales contienen al menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, caracterizado por las etapas de procedimiento

- a) reacción de partes del isobuteno contenido en la mezcla técnica para dar productos II que ebulen en condiciones normales a más de 30°C,
- b) separación de los hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado del producto de salida de la etapa a) mediante procesos de separación térmicos,
- c) separación por destilación de los hidrocarburos C₄ III en una fracción IV que contiene al menos 1-buteno e isobuteno y en una fracción V casi exenta de isobuteno y que contiene al menos 2-butenos y n-butano,
- d) reacción del isobuteno contenido en la fracción IV con un alcohol VI en presencia de catalizadores de carácter ácido para dar terc.-butiléteres VII,
- e) separación de los hidrocarburos C₄ VIII que no han reaccionado del producto de salida de la etapa d) y
- f) separación por destilación del 1-buteno a partir de los hidrocarburos C₄ VIII obtenidos en e).

La ventaja particular del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que mediante la separación adicional de los 2-butenos y n-butanos a partir de la mezcla de reacción en la etapa c) se debe hacer pasar a través de la etapa d) de la reacción una corriente en volumen menor, con lo cual el o los reactores en la etapa d) del procedimiento pueden estar realizados de un tamaño relativamente pequeño o, en el caso de un tamaño igual, se pueden alcanzar mayores conversiones en comparación con procedimientos habituales. La ventaja adicional de la separación de los 2-butenos y n-butanos en la etapa c) consiste en que la concentración de partida en isobuteno en la etapa d) es correspondientemente más elevada, lo cual simplifica la reacción del isobuteno con alcohol en la etapa d) del procedimiento.

En comparación con modos de proceder clásicos resulta, además, mediante la corriente en volumen reducida en las etapas d) a f) un consumo de energía claramente menor del proceso general, p. ej. en forma del portador de calor vapor.

- 5 De manera particularmente ventajosa, el procedimiento de acuerdo con la invención puede también emplearse en el reajuste de las instalaciones existentes para la preparación de MTBE y 1-buteno a etil-terc.-butiléter (ETBE) y 1-buteno. En virtud de la situación de equilibrio desfavorable en la formación de ETBE a partir de isobuteno y etanol en comparación con la formación de MTBE a partir de isobuteno y metanol, se produce, en el caso de un simple cambio del alcohol, una reducción de la conversión de isobuteno. Las mermas de capacidad que resultan de ello
10 pueden al menos compensarse ventajosamente a través del reajuste al procedimiento de acuerdo con la invención.

El procedimiento para la preparación de 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I, los cuales contienen al menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, se caracteriza por que presenta las etapas de procedimiento

- 15 a) reacción de partes del isobuteno contenido en la mezcla técnica para dar productos II que ebullen a presión normal a más de 30°C,
b) separación de los hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado del producto de salida de la etapa a) mediante procesos de separación térmicos,
c) separación por destilación de los hidrocarburos C₄ III en una fracción IV que contiene al menos 1-buteno e
20 isobuteno y en una fracción V casi exenta de isobuteno y que contiene al menos 2-butenos y n-butano,
d) reacción del isobuteno contenido en la fracción IV con un alcohol VI en presencia de catalizadores de carácter ácido para dar terc.-butiléteres VII,
e) separación de los hidrocarburos C₄ VIII que no han reaccionado del producto de salida de la etapa d) y
f) separación por destilación del 1-buteno a partir de los hidrocarburos C₄ VIII obtenidos en e).
25

Etapas a) del procedimiento

- Los productos II obtenidos en la etapa a) mediante reacción de isobuteno pueden prepararse, p. ej., mediante reacción con agua, alcoholes o formaldehído o mediante oligomerización del isobuteno. Con el fin de que una
30 separación de los productos de los hidrocarburos remanentes que no han reaccionado sea posible de manera sencilla, p. ej. mediante destilación, los productos deben presentar una temperatura de ebullición a presión normal (101 325 Pa) mayor que 30°C. Productos de este tipo son, p. ej., terc.-butil-metiléter (MTBE), terc.-butil-etiléter (ETBE), terc.-butanol (TBA), 3-metil-3-buten-1-ol (MBOL), 4,4-dimetil-1,3-dioxano o diisobuteno. Preferiblemente, los productos presentan una temperatura de ebullición a presión normal mayor que 45°C y preferiblemente mayor
35 que 50°C. Preferiblemente, las reacciones en la etapa a) se llevan a cabo de manera que la conversión del isobuteno en la etapa a) del procedimiento sea mayor que 30%, preferiblemente mayor que 50%, de preferencia mayor que 70% y de manera particularmente preferida mayor que 80%. En el caso de la reacción de isobuteno con agua o alcohol, la conversión es preferiblemente mayor que 75%. La magnitud de la conversión en isobuteno puede controlarse, p. ej., mediante el número de los reactores utilizados en la etapa a) o mediante la elección de
40 condiciones de reacción adecuadas que pueden ser fácilmente determinadas por el experto en la materia mediante simples ensayos previos.

Etapas b) del procedimiento

- 45 La separación en la etapa b) de los hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado a partir del producto de salida de la etapa a) tiene lugar mediante procedimientos de separación térmicos, debiéndose entender en el marco de la presente invención por procedimientos de separación térmicos, p. ej., tanto destilaciones y fraccionamientos como también extracciones. Si la etapa a) del procedimiento contiene una destilación reactiva, entonces la etapa b) del procedimiento puede tener lugar, al menos en parte, ya en la realización de la destilación reactiva y eventualmente
50 puede suprimirse una etapa b) separada.

Etapas c) del procedimiento

- Después de la separación de los productos y de los compuestos eventualmente presentes y que no han reaccionado, que se añaden en calidad de participantes en la reacción en la etapa a), en la etapa b) se separa por
55 destilación la corriente de hidrocarburos obtenida en la etapa c). La separación por destilación se lleva a cabo de manera que se obtenga una fracción IV que contenga al menos 1-buteno e isobuteno y una fracción V casi exenta de isobuteno y que contenga preferiblemente menos de 5% en masa, de preferencia menos de 1% en masa y, de manera particularmente preferida, menos de 0,1% en masa de isobuteno, al menos 2-butenos y n-butano. La
60 fracción V contiene al menos 95% en masa, de preferencia al menos 99% en masa, de manera particularmente preferida al menos 99,8% en masa de los 2-butenos originalmente contenidos en la corriente de hidrocarburos obtenida como producto de la etapa c). Preferiblemente, la fracción IV presenta menos de 1% en masa, de manera

particularmente preferida menos de 0,2% en masa de n-butano. La separación por destilación puede llevarse a cabo en sistemas de aparatos habitualmente empleados para la separación de mezclas de hidrocarburos de este tipo. Sistemas de aparatos de este tipo pueden ser p. ej., columnas de destilación o de fraccionamiento.

- 5 Preferiblemente, la separación se lleva a cabo en una columna superfraccionadora. La entrada a esta columna tiene lugar preferiblemente en la mitad inferior, de preferencia en el tercio inferior de la columna. Debido a la estrecha posición de ebullición de la mezcla a separar, la columna se realiza preferiblemente con más de 100, de preferencia más de 125, de manera particularmente preferida con 150 o más platos teóricos y, de manera muy particularmente preferida, con 150 a 200 platos teóricos. La relación de retorno (cantidad de retorno a disminución de destilado) asciende, en función del número de platos realizados y de la presión de trabajo, preferiblemente a menor-igual a 20, de preferencia menor que 14, de manera particularmente preferida menor que 11. La condensación puede llevarse a cabo frente a agua de refrigeración o aire. El recipiente de destilado se realiza preferiblemente como separador líquido-líquido. Con ello, agua eventualmente contenida en la corriente de entrada puede separarse en el recipiente de destilado como segunda fase, y se puede obtener un producto del sumidero técnicamente anhidro.

La separación conforme a la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 4 a 10 bar_{absolutos} (bara), preferiblemente a una presión de 5 a 7 bara. La temperatura a la que se lleva a cabo la separación asciende preferiblemente a 35 hasta 65°C, de preferencia a 40 hasta 50°C.

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 de otros procesos. En este último caso, puede ser ventajoso equipar a la columna con más de un evaporador. La columna está equipada preferiblemente como columna sencilla con al menos un evaporador y al menos un condensador. Debido a la elevada demanda energética y a la escasa diferencia de temperatura entre el sumidero y la parte superior de la columna, conexiones de ahorro de energía son formas de realización particularmente preferidas. A modo de ejemplo se debe remitir en este caso al método de la condensación de vapores desprendidos. Otra conexión particularmente preferida es la conexión de doble 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 este 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 técnica de calor de columnas con diferentes misiones de separación puede conectarse con la columna de acuerdo con la invención de la etapa c) del procedimiento, en principio, cualquier columna adecuada procedente del procedimiento de acuerdo con la invención, pero también una columna que se encuentre en el lugar de la instalación fuera del procedimiento de acuerdo con la invención. De manera particularmente preferida, la segunda columna es la columna de separación de C₄ procedente de la etapa f) del procedimiento.

La fracción V obtenida en la etapa c) puede utilizarse como agente alquilante. En particular, se adecúa para la preparación de oligómeros de n-butenos, en particular de di-n-butenos o tributenos, p. ej. según el procedimiento OCTOL de OXENO Olefinchemie GmbH tal como se describe en el documento DE 196 29 906 o EP 0 395 857.

Etapas d) del procedimiento

La fracción IV con contenido en isobuteno, obtenida en la etapa c), se hace reaccionar en el procedimiento de acuerdo con la invención en otra etapa de reacción (etapa d), en la que el isobuteno restante se hace reaccionar mediante adición de alcohol para dar correspondiente éter terciario.

La eterificación del isobuteno se lleva a cabo como una reacción catalizada en condiciones ácidas. En calidad de alcoholes pueden emplearse alcoholes primarios, secundarios, monovalentes o polivalentes, preferiblemente con 1 a 5 átomos de C, de manera particularmente preferida metanol o etanol. En calidad de alcohol puede utilizarse alcohol altamente puro, alcohol puro o alcohol que presente pequeñas cantidades de impurezas. Preferiblemente, la pureza del alcohol empleado, indicada en % en masa de alcohol, se encuentra por encima de 90%, de manera particularmente preferida por encima de 95%, de manera muy particularmente preferida por encima de 99%. 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 0,3% en masa.

Para la reacción de isobuteno con alcoholes, en particular con metanol para dar metil-terc.-butiléter, se desarrollaron diversas variantes de procedimiento (véase: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Versión en línea, 2004, Wiley & Sons, Clave metil-terc.-butiléter, y la bibliografía allí citada; Obenaus, Fritz; Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie (1980), 33(6), 271-275; documentos DE 26 29 769; DE 28 53 769). En principio, todos los procedimientos conocidos para la reacción del isobuteno con alcoholes son adecuados para ser empleados como etapa d) del procedimiento en el marco de la presente invención.

Preferiblemente, se emplean procedimientos en los que la reacción tiene lugar en fase líquida en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. En calidad de reactores en los que alcohol se hace reaccionar con el isobuteno hasta casi el equilibrio termodinámico, pueden emplearse reactores de lecho fijo habituales (reactores con haces de tubos, reactores de lecho fijo adiabáticos, reactores de circulación). Éstos se pueden hacer funcionar con o sin retorno parcial, pudiendo enfriarse eventualmente la corriente de retorno.

Los reactores pueden hacerse funcionar a temperaturas de 10 a 160°C, preferiblemente a temperaturas de 30 a 110°C. La presión asciende preferiblemente a 5 hasta 50 bara, preferiblemente a 10 hasta 20 bara. Dado que el equilibrio termodinámico entre alcohol/isobuteno y éter a baja temperatura se encuentra predominantemente del lado del éter, en el caso del empleo de varios reactores se prefiere hacer funcionar los reactores a una temperatura más elevada (elevada velocidad de reacción) que los siguientes (aprovechamiento de la situación de equilibrio).

La relación molar de alcohol a isobuteno en la entrada a la etapa d) del procedimiento se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 1 hasta 1 a 1, de manera particularmente preferida de 5 a 1 hasta 1,1 a 1, y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 3 a 1 hasta 1,2 a 1. En calidad de catalizador se emplea, tanto en las etapas de lecho fijo como también en una columna de destilación reactiva eventualmente presente, 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 su superficie. El catalizador no debería entregar a la mezcla de productos, bajo las condiciones de reacción, sustancias de carácter ácido, dado que esto puede conducir a pérdidas de rendimiento.

La actividad de los catalizadores se elige preferiblemente de manera que, bajo condiciones de reacción, catalizan la adición de alcohol a isobuteno, pero apenas la adición a butenos lineales. Además, en la medida de lo posible, los catalizadores no deberían o sólo debería catalizar un poco la oligomerización de butenos lineales y la formación de dialquiléteres a partir de dos moléculas del alcohol empleado. En relación con un elevado rendimiento en 1-buteno, la actividad para la isomerización de 1-buteno para dar 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 sulfonados, montmorillonitas o resinas de intercambio de iones de carácter ácido.

Un grupo de catalizadores ácidos preferidos en el procedimiento de acuerdo con la invención son resinas intercambiadoras de iones sólidas, en particular aquellas con grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, vinil-etil-benceno, metilestireno, vinil-cloro-benceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, se utilizan los co-oligómeros que resultan mediante de reacción de estireno con divinilbenceno como precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosa o en forma de esponja.

Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o contracción y capacidad de intercambio pueden variar por 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, con los siguientes nombres comerciales: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611, K2621, 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 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 en un intervalo más estrecho o más amplio. Así, pueden emplearse, por ejemplo, resinas de intercambio de iones con un tamaño de los 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 con respecto a 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, p. ej. a 105°C).

En una forma de realización preferida, la adición del alcohol al isobuteno se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido de manera que al menos una etapa de reacción se lleve a cabo como destilación reactiva. De manera particularmente preferida, la eterificación en la etapa d) catalizada en condiciones ácidas se lleva a cabo en al menos dos etapas de reacción, en donde preferiblemente al menos una, de manera particularmente preferida la última etapa de reacción, se lleva a cabo como destilación reactiva. En el o los reactores de lecho fijo se prepara en tal caso primeramente en un catalizador ácido a partir de la fracción IV con contenido en isobuteno y el alcohol VI,

una mezcla de reacción que, en relación con su concentración en isobuteno, alcohol y terc.-butil-éter, se encuentra próxima al equilibrio termodinámico. La conversión del isobuteno asciende en este caso preferiblemente a más de 90%. Esta mezcla se alimenta en la siguiente/última etapa de reacción a la columna de destilación reactiva, en donde se hace reaccionar otra parte del isobuteno para dar el éter.

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

10 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), KataPak[®] (tal como se describe en el documento EP 0 396 650 o DE 298 07 007.3) o puede estar polimerizado sobre cuerpos moldeados (tal como se describe en el documento US 5 244 929).

15 La reacción del isobuteno con alcohol para dar el correspondiente butil-éter terciario tiene lugar en la destilación reactiva preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 10 a 140°C, preferiblemente a 40 hasta 90°C, de manera particularmente preferida a 60 hasta 80°C (la zona de la columna en la que se encuentra el catalizador. La temperatura del sumidero de la columna puede encontrarse en un valor claramente superior).

20 En particular, el isobuteno se separa mediante reacción con metanol para dar MTBE o con etanol para dar ETBE. En este caso, se procede particularmente de la manera como se describe en el documento DE 101 02 082 para la reacción de metanol con isobuteno para dar MTBE. La mezcla de hidrocarburos C₄ que presenta isobuteno se alimenta en el o los reactores previos junto con alcohol (metanol o etanol). En este caso, el alcohol se emplea preferiblemente en exceso. En los reactores previos resulta una mezcla en la que isobuteno, alcohol (metanol, etanol) y alquil-terc.-butiléter (ATBE) correspondiente se encuentran en equilibrio o casi en equilibrio. Esta mezcla
25 de reacción se introduce en la columna de destilación reactiva.

En la entrada de la columna de destilación reactiva puede estar contenido más alcohol (metanol, etanol) que el que se necesita para la reacción completa del isobuteno todavía presente. El exceso de alcohol debería, sin embargo,
30 estar dimensionado de manera que estuviese presente una cantidad suficiente de alcohol para el azeótropo que se forma a base de alcohol (metanol, etanol) e hidrocarburos C₄.

Opcionalmente, por ejemplo cuando el contenido en alcohol en la entrada a la columna se encuentra por debajo del valor máximo permitido, puede aportarse por mezcladura a la entrada de la columna alcohol adicional. Además de
35 ello, en la parte superior de la columna de destilación reactiva o en otros puntos, por ejemplo directamente por encima o en un distribuidor de líquidos de los empaquetamientos catalíticos, puede tener lugar una alimentación de alcohol a través de un dispositivo separado.

Preferiblemente, la columna de destilación reactiva presenta por encima del empaquetamiento del catalizador una zona de separación puramente destilativa. Preferiblemente, la zona presenta por encima del empaquetamiento de catalizador 5 a 20, en particular 10 a 15 platos. La zona de separación por debajo del catalizador comprende 12 a 36, en particular 20 a 30 platos. La altura de la zona de catalizador/zona reactiva se puede determinar en función de la conversión deseada de isobuteno mediante ensayos previos sencillos. La cantidad de catalizador se elige preferiblemente de manera que se alcance una conversión de isobuteno de 75 a 99%, preferiblemente de 85 a 98%
45 y, de manera particularmente preferida de 95 a 97%, referido al contenido en isobuteno en la entrada a la destilación reactiva.

La entrada a la columna de destilación reactiva puede tener lugar por encima o por debajo, preferiblemente por debajo de la zona del catalizador. La entrada a la columna de destilación reactiva tiene lugar preferiblemente por
50 debajo del empaquetamiento reactivo, preferiblemente 3 a 13, de manera particularmente preferida 4 a 10 platos teóricos por debajo del empaquetamiento reactivo.

La columna de destilación reactiva se hace funcionar 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 7 bara a 10 bara. La sollicitación hidráulica en el empaquetamiento catalítico de la columna asciende preferiblemente a 10% hasta 110%, preferiblemente a 20% hasta 70% 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 a través de la corriente másica de vapor ascendente y de la corriente másica de líquido de retorno. El límite de sollicitación superior caracteriza la sollicitación máxima mediante vapor y líquido de retorno, por debajo de la cual disminuye el efecto
55 separador como consecuencia de un arrastre o de un estancamiento del líquido de retorno por parte de la corriente de vapor ascendente. El límite de sollicitación inferior distingue la sollicitación mínima por debajo de la cual disminuye el efecto de separación o se descompone como consecuencia de una corriente irregular o de

funcionamientos en vacío de la columna – p. ej. de los platos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", pág. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

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

10 La columna de destilación reactiva se hace funcionar preferiblemente con relaciones de retorno de 0,2 a 4, en particular con aquellas que son de 0,4 a 2, preferiblemente de 0,5 a 1.

Si para la eterificación se emplean otros alcoholes que no sean metanol o etanol, entonces se modifican de manera correspondiente los parámetros de la destilación reactiva.

15 Si en la etapa d) se emplea como última etapa una columna de destilación reactiva, entonces en ésta puede tener lugar, al menos en parte, la etapa d) así como la etapa e), a saber la separación del ATBE de los hidrocarburos que no han reaccionado. Se puede entonces eventualmente renunciar a una etapa e) adicional.

20 Bajo la expresión de destilación reactiva caen todas las medidas técnicas de procedimiento en las que se llevan a cabo simultáneamente una destilación y una reacción. En los reactores descritos esto se consigue mediante una realización particular de los empaquetamientos en una columna.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención también es posible separar en el espacio a estas zonas, sin renunciar a las ventajas de una destilación reactiva. En una variante del procedimiento, la columna de destilación reactiva se realiza como columna de destilación con uno o varios reactores situados en el exterior que contiene o contienen al catalizador y que es o son hechos funcionar en una corriente secundaria.

Etapas e) del procedimiento

30 Si en la etapa d) del procedimiento no se emplea ninguna columna de destilación reactiva para la eterificación y simultánea separación, entonces en el procedimiento de acuerdo con la invención debe preverse una etapa e) independiente en la que el producto procedente de la etapa d) del procedimiento sea separado en el alquil-terc.-butilétero, así como en los hidrocarburos que no han reaccionado. La separación puede tener lugar, p. ej., debido a que el producto de salida del reactor de la etapa d) del procedimiento es alimentado a una columna de destilación.

35 La columna puede estar equipada con un evaporador en el sumidero y un condensador para el producto de cabeza. Como producto del sumidero de la columna de destilación se obtiene ATBE y, eventualmente, alcohol en exceso. El producto de cabeza puede devolverse en parte como retorno a la columna. La otra parte puede aportarse a la etapa f) del procedimiento.

40 La columna presenta preferiblemente más de 20, de preferencia más de 25, de manera particularmente preferida más de 30 platos teóricos. La relación de retorno es, en función del número de platos realizados, preferiblemente menor-igual a 2, de manera particularmente preferida menor que 1. La condensación puede llevarse a cabo frente a agua de refrigeración o aire. Para el caldeo del evaporador de la columna puede emplearse, p. ej., vapor. Puede ser ventajoso conducir a la columna la corriente de entrada a la columna al menos previamente evaporada en parte o

45 evaporarla súbitamente de forma directa en la columna. Preferiblemente, para ello se aporta calor a la corriente de entrada en un transmisor de calor externo, p. ej. mediante el aprovechamiento del calor residual. Para conseguir una evaporación parcial, un evaporador 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 evaporador intermedio caldeado con el calor del proceso o residual, a un nivel de temperaturas más bajo.

50 Si el producto de cabeza de la etapa e) del procedimiento, independientemente de la forma en que se llevó a cabo la etapa en una columna de destilación o de destilación reactiva, presenta todavía cantidades residuales de alcohol en los hidrocarburos C₄, entonces puede ser ventajoso separar éstos en al menos una etapa de procedimiento adicional. Procedimientos para la separación de alcoholes, en particular de metanol o etanol, pertenecen al estado conocido de la técnica. La separación puede tener lugar, por ejemplo, a través de adsorción a tamices moleculares, procedimientos de membrana, destilación con agentes de arrastre o extracción. De manera particularmente elegante, la separación puede tener lugar en una etapa de extracción mediante extracción del alcohol con agua. Este lavado tiene lugar según los procedimientos convencionales de la técnica conocidos, por ejemplo en una columna de extracción o en una cascada de mezcladores y recipientes de separación. Frente a los otros

55 procedimientos, presenta diferentes ventajas, por ejemplo una inversión menor y bajos costes de funcionamiento.

60

En el caso del empleo de metanol o de etanol como alcohol, las cantidades residuales del alcohol en los

hidrocarburos C₄ se eliminan preferiblemente en una columna de extracción con agua. El contenido residual en alcohol en los hidrocarburos C₄ se reduce en este caso preferiblemente a menos de 0,2%, de manera particularmente preferida a menos de 500 ppm, de manera muy particularmente preferida a menos de 50 ppm. La columna de extracción presenta preferiblemente 25 a 2, de manera particularmente preferida 15 a 5 platos teóricos y se hace funcionar preferiblemente a temperaturas de 10 a 90°C y presiones de al menos un bar por encima de la presión de vapor de los hidrocarburos C₄.

El agua de lavado procedente de la extracción, cargada con alcohol, se elabora preferiblemente en una unidad separada y se devuelve, al menos en parte, a la extracción. El tratamiento puede tener lugar, por ejemplo, mediante una destilación en la que se obtiene una fracción de agua prácticamente exenta de alcohol en el sumidero y una fracción rica en alcohol como producto de cabeza.

Preferiblemente, el producto de cabeza de la columna de destilación o de la columna de destilación reactiva se transfiere a una columna de extracción en la que se alimenta en contracorriente un agente de extracción tal como, p. ej., agua, a través de un conducto de alimentación que se encuentra en la parte superior. El agente de extracción puede ser retirado a través de un conducto de salida en el sumidero de la columna. En la parte superior de la columna se aporta a la etapa f), como producto de la extracción, la corriente a base de hidrocarburos VIII que no han reaccionado en la etapa d) y, eventualmente, e).

El alquil-terc.-butiléter que resulta en la destilación reactiva o bien destilación de las etapas d) o bien e) como producto del sumidero, que contiene eventualmente todavía cantidades residuales de alcohol, puede utilizarse para diferentes fines. Junto al empleo como componente para combustibles de motores Otto, encuentra por ejemplo uso como disolvente. Mediante escisión del terc.-butiléter se puede obtener isobuteno de elevada pureza.

El MTBE que resulta en el caso de utilizar metanol se aprovecha, por ejemplo, junto al uso como componente en combustibles de motores Otto, como disolvente. Para la obtención de MTBE de elevada pureza, el cual se emplea preferiblemente como disolvente, el MTBE que resulta en el proceso se puede continuar purificando por destilación. En este caso, se reduce el contenido de impurezas contenidas en pequeña cantidad (por ejemplo metil-sec.-butiléter, hidrocarburos C₈, TBA, alcoholes).

La escisión de MTBE para la obtención de isobuteno se describe, por ejemplo, en el documento DE 100 20 943. La pureza del isobuteno obtenida en este caso depende, entre otros, de la proporción de metil-sec.-butiléter en el MTBE. En función de los requisitos se emplea, por lo tanto, un MTBE previamente purificado con diferente intensidad para la disociación.

En una forma de realización preferida del procedimiento, la reacción en la etapa d) se hace funcionar con un exceso estequiométrico de alcohol, y se devuelve, en su totalidad o en parte, a la etapa a) y/o b) el producto del sumidero que resulta en la destilación reactiva o bien destilación de las etapas d) o bien e) que contiene alquil-terc.-butiléter y cantidades residuales de alcohol. La relación de alcohol a isobuteno que es conducido a la etapa d), se encuentra en este caso en 1,1 hasta 10 en mol/mol, preferiblemente en 1,2 a 5 mol/mol. Preferiblemente, en el caso de esta variante en la etapa d), la reacción sólo se lleva a cabo en reactores de lecho fijo, y en la etapa e) se lleva a cabo una separación destilativa en una columna de destilación. Los hidrocarburos C₄ VIII que no han reaccionado se obtienen como producto de cabeza, y el producto del sumidero resultante, que contiene al menos terc.-butiléter y cantidades residuales de alcohol, se devuelve en su totalidad o en parte a la etapa a) y/o b).

Etapas f) del procedimiento

A partir de la mezcla de hidrocarburos C₄ VIII a base hidrocarburos que no han reaccionado, obtenida a partir de la destilación reactiva o bien destilación conforme a la etapa e) y liberada eventualmente de alcohol, la cual presenta esencialmente 1-buteno, isobutano y compuestos de bajo punto de ebullición, se separa 1-buteno por destilación. La separación del 1-buteno tiene lugar mediante destilación de la mezcla VIII en una o varias columnas de destilación.

En una forma de realización preferida, la separación del 1-buteno tiene lugar en una columna de destilación en la que como producto del sumidero se obtiene 1-buteno muy puro. Como producto de cabeza se obtiene una fracción rica en isobutano que, además, contiene compuestos de bajo punto de ebullición (por ejemplo hidrocarburos C₃).

Preferiblemente, la separación se lleva a cabo en una columna superfraccionadora. La entrada a esta columna tiene lugar preferiblemente en la mitad superior, de preferencia en el tercio inferior de la mitad superior de la columna. Debido a la estrecha posición de ebullición de la mezcla a separar, la columna se realiza preferiblemente con más de 100, de preferencia más de 125, de manera particularmente preferida con más de 150, y de manera muy particularmente preferida, con 150 a 200 platos teóricos y. La relación de retorno (cantidad de retorno a

disminución de destilado) asciende, en función del número de platos realizados y de la presión de trabajo, preferiblemente a menor-igual a 100, de preferencia menor que 70, de manera particularmente preferida menor que 60. De manera muy particularmente preferida, la relación de retorno es de 30 a 60. La condensación puede llevarse a cabo frente a agua de refrigeración o aire. El recipiente de destilado se realiza preferiblemente como separador líquido-líquido. Con ello, agua eventualmente contenida en la corriente de entrada puede separarse en el recipiente de destilado como segunda fase, y se puede obtener un producto del sumidero 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 de otros procesos. En este último caso, puede ser ventajoso equipar a la columna con más de un evaporador. La columna está equipada preferiblemente como columna sencilla con al menos un evaporador y al menos un condensador. Debido a la elevada demanda energética y a la escasa diferencia de temperatura entre el sumidero y la parte superior de la columna, conexiones de ahorro de energía son formas de realización particularmente preferidas. A modo de ejemplo se debe remitir en este caso al método de la condensación de vapores desprendidos. Otra conexión particularmente preferida es la conexión de doble 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 este 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 técnica de calor de columnas con diferentes misiones de separación puede conectarse con la columna de acuerdo con la invención de la etapa f) del procedimiento, en principio, cualquier columna adecuada procedente del procedimiento de acuerdo con la invención, pero también una columna que se encuentre en el lugar de la instalación fuera del procedimiento de acuerdo con la invención. De manera particularmente preferida, la segunda columna es la columna de separación de C₄ procedente de la etapa c) del procedimiento. En este 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 otra forma de realización preferida de la etapa f) del procedimiento, en una primera columna de destilación se separan compuestos de bajo punto de ebullición como producto de cabeza; en el sumidero de la columna se obtiene una mezcla que contiene principalmente 1-butenos e isobutano. En una segunda columna, esta mezcla del sumidero se separa en 1-butenos, que resulta como producto del sumidero, y en una fracción rica en isobutano (producto de cabeza).

1-butenos puros, preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención, contienen preferiblemente menos de 5000 ppmp (ppm en masa), preferiblemente menos de 2000 ppmp, y de manera particularmente preferida menos de 1500 ppmp de isobutenos y es un producto intermedio solicitado. Se emplea, por ejemplo, como comonomero en la preparación de polietileno (LLDPE o HDPE) así como de polímeros mixtos de etileno-propileno. Encuentra, además, empleo como agente alquilante y es una sustancia de partida para la preparación de butan-2-ol, óxido de buteno, valeraldehído. Otro uso del 1-butenos preparado de acuerdo con la invención y casi exento de isobutenos es la preparación de oligómeros de n-butenos, en particular según el proceso de octol.

En la etapa f) del procedimiento resultan, junto al 1-butenos, habitualmente fracciones ricas en isobutano (en función de la composición de partida de los hidrocarburos C₄). Estas fracciones 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 ppmp, de manera particularmente preferida menos de 200 ppmp de olefinas. Una purificación para formar isobutano puro puede tener lugar, por ejemplo, mediante hidrogenación completa de los alquenos todavía contenidos para formar alcanos y subsiguiente destilación.

Forma de realización 1: reacción de isobutenos con agua en la etapa a)

En una primera forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el isobutenos contenido en la mezcla de hidrocarburos C₄ técnica en la etapa a) se hace reaccionar con agua para dar terc-butanol (TBA). La etapa a) puede llevarse a cabo de manera que se empleen procedimientos para la preparación de TBA. Como procedimientos preferidos para la reacción del isobutenos con agua para dar TBA se emplean procesos con un catalizador heterogéneo. Procedimientos de este tipo se describen, p. ej., en los documentos DE 10 2004 030 943, DE 103 30 710, EP 0 579 153, US 6.111.148 o DE 30 25 262.

La preparación de butanol terciario (TBA) mediante reacción de la corriente de hidrocarburos C₄ I con contenido en isobutenos con agua tiene lugar preferiblemente en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. La etapa a) puede tener lugar en uno, dos o en varios reactores. Además, puede ser ventajoso que al menos una etapa del procedimiento, preferiblemente la última etapa del procedimiento de la preparación de TBA comprenda en la etapa a) una destilación reactiva.

Preferiblemente, se aplica un procedimiento para la reacción de isobuteno con agua en el que la reacción tiene lugar en varias etapas en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. En este caso, preferiblemente sólo se presenta una fase líquida. En la primera etapa se incorporan los hidrocarburos C₄, agua y, eventualmente, un co-disolvente el cual ebulle a una temperatura mayor que la temperatura de ebullición de los hidrocarburos C₄, preferiblemente TBA. Mediante el co-disolvente puede aumentarse la proporción de agua en la mezcla, sin que se formen dos fases líquidas.

Dado que mediante la hidratación de isobuteno se consume agua, disminuye el contenido de agua en la mezcla de reacción. Con el fin de obtener un rendimiento y/o una velocidad de reacción lo más elevados posibles, puede ser por lo tanto ventajoso, cuando estén presentes varias etapas de reacción, continuar aportando dosificadamente en cada caso agua antes de cada una de las etapas subsiguientes.

De acuerdo con la invención, a los reactores sólo se aportan preferiblemente disoluciones homogéneas. Por lo tanto, agua o bien disoluciones de agua y terc.-butanol deben mezclarse con la mezcla de hidrocarburos de partida o un producto de salida del reactor, de modo que hasta la entrada en el primer reactor o bien en uno de los siguientes reactores se haya formado una disolución homogénea. Esto puede conseguirse, por ejemplo, utilizando mezcladores estáticos. El ajuste de la concentración de agua deseada en la entrada al reactor puede tener lugar mediante regulación cuantitativa de las distintas corrientes después de la medición de sus contenidos en agua.

La cantidad de agua aportada dosificadamente a las distintas etapas se dimensiona preferiblemente de modo que en la entrada del reactor se presente una única fase líquida. Preferiblemente, se emplea una proporción de agua de 30 a 100% en masa, de manera particularmente preferida de 70 a 98% en masa de la cantidad de agua posible mediante la solubilidad de agua en la mezcla de reacción.

El procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo en reactores que trabajan por tandas o de forma continua, los cuales 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, la mayoría de las veces, pero no exclusivamente, 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 hacer funcionar al reactor bajo retorno del producto o en un ciclo directo.

En el caso de utilizar reactores de tubos, la relación de longitud a diámetro de la carga del catalizador puede ser variada, ya sea mediante las medidas geométricas del reactor o mediante su grado de carga. En el caso de una cantidad de contacto y sollicitación igual (LHSV) pueden alcanzarse, por consiguiente, diferentes velocidades del tubo en vacío. Reactores en los que se retorna una parte de la mezcla de reacción pueden hacerse funcionar con velocidades del tubo en vacío de preferiblemente 10 a 30 m/h. En los reactores que son recorridos en un paso directo, las velocidades del tubo en vacío pueden encontrarse preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 m/h.

De manera correspondiente, la sollicitación del catalizador (LHSV) en reactores que son hechos funcionar bajo retorno del producto, asciende preferiblemente a 0,3 hasta 20 h⁻¹, de preferencia a 1 hasta 10 h⁻¹. En el caso de reactores que son recorridos en ciclo directo, las sollicitaciones se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5,0 h⁻¹, preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 3 h⁻¹.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en uno, pero también en varios, en particular 2, 3 ó 4 reactores conectados uno tras otro que pueden presentar temperaturas descendentes en la dirección de flujo.

Si el primer reactor o varios reactores se hacen funcionar bajo retroalimentación del producto, se ajusta preferiblemente un factor de circulación (relación de la cantidad bombeada en circuito a alimentación reciente) de 0,1 a 10. En este caso, el factor de circulación para el primer reactor es preferiblemente de 1 a 4, en particular de 2 a 3,5.

Una variante preferida del procedimiento consiste en hacer funcionar el primer reactor bajo retroalimentación del producto y los otros reactores en un ciclo directo. El número de los reactores utilizados asciende, en función de la conversión pretendida, preferiblemente a 2 hasta 10, en particular a 2 hasta 4.

Cada uno de los reactores puede hacerse funcionar de forma adiabática o prácticamente isotérmica, es decir, con un aumento de la temperatura por debajo de 10°C. Se ha de evitar un aumento de temperatura demasiado elevado debido a una influencia desfavorable sobre el equilibrio (escisión) y una posible formación de productos secundarios.

Las temperaturas a las que se lleva a cabo la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención ascienden

preferiblemente a 30 hasta 120°C. En el caso de temperaturas inferiores, la velocidad de la reacción es demasiado baja, y en el caso de temperaturas elevadas se manifiestan de manera creciente reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la oligomerización de las olefinas. Preferiblemente, los reactores se hacen funcionar en un intervalo de temperaturas de 35 a 70°C. Las temperaturas en los diferentes reactores pueden ser iguales o diferentes dentro del intervalo pretendido. Una variante del procedimiento consiste en reducir la temperatura en la dirección de flujo de un reactor a otro. Dado que con la temperatura decreciente se favorece la posición de equilibrio, se puede conseguir con ello una mayor conversión. No obstante, no es aconsejable disminuir la temperatura por debajo de 35°C, dado que entonces la reacción se vuelve demasiado lenta para un procedimiento técnico.

La reacción de acuerdo con la invención, de acuerdo con esta forma de realización de la etapa a) del procedimiento, se lleva 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 preferiblemente al menos 2 a 4 bar superior a la presión de vapor de la mezcla de reacción.

La conversión total en isobuteno depende del tipo y cantidad del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción ajustadas y del número de etapas de reacción. Por motivos de rentabilidad, la conversión en isobuteno se mantiene en el intervalo de 50 a 95%, preferiblemente entre 70 y 90%.

La etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la separación de los hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado de los productos II, tiene lugar preferiblemente por destilación, en particular mediante la aportación de la mezcla de reacción que abandona el último reactor a una columna de destilación que trabaja a la presión o por debajo de la presión del último reactor, pero al menos a una presión superior a 1 bar. En el caso de la destilación, como producto de cabeza resultan los hidrocarburos III que no han reaccionado. Dado que los hidrocarburos C₄ forman azeótropos con el agua, en el caso de la condensación de los vapores condensados en la parte superior de la columna resulta, además, una fase polar y acuosa junto a los hidrocarburos C₄. Esta fase se separa preferiblemente. Esto tiene lugar de manera correspondiente a los procedimientos convencionales de la técnica, por ejemplo en un decantador de cabeza. Preferiblemente, por lo tanto, la separación de los hidrocarburos C₄ III de la mezcla de TBA/agua tiene lugar junto con algo de agua. Los hidrocarburos III pueden emplearse antes o después de la separación del agua, preferiblemente después de la separación del agua en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención.

Como producto del sumidero se obtiene una disolución acuosa de terc.-butanol. Una parte del producto del sumidero se devuelve (recicla) preferiblemente a la etapa a) del procedimiento, preferiblemente al primer reactor de la etapa a) del procedimiento. Preferiblemente, en este caso se reciclan 0,1 a 2 t, de manera particularmente preferida 0,2 a 0,5 t de producto del sumidero por tonelada de hidrocarburos C₄ aportados.

El producto del sumidero puede utilizarse como tal o puede continuar elaborándose. Tienen lugar purificaciones adicionales típicas para formar terc.-butanol (anhidro) y el azeótropo a base de agua y terc.-butanol. Para la preparación de terc.-butanol anhidro se conocen en la bibliografía varios procedimientos (documento DE 102 41 762 y el estado conocido de la técnica allí citado).

Además, es posible realimentar a la etapa a) del procedimiento, preferiblemente al primer reactor de la etapa a) del procedimiento, otra corriente consistente en agua y terc.-butanol en la que durante el tratamiento resulta el terc.-butanol bruto.

Si se emplea un co-disolvente, entonces éste precipitará también en el sumidero de la destilación debido a la temperatura de ebullición. Este co-disolvente puede separarse del producto del sumidero a través de procedimientos de separación térmicos adecuados y puede devolverse por completo o en parte a la etapa a) del procedimiento, preferiblemente al primer reactor de la etapa a) del procedimiento.

Como catalizador propiamente dicho se emplea en todas (las dos) etapas de este tipo de realización de la etapa a) del procedimiento una sustancia sólida que no sea soluble en la mezcla de sustancias de partida ni en la mezcla de productos, con centros de carácter ácido en su superficie. Preferiblemente, como catalizador en este tipo de realización de la etapa a) del procedimiento se emplea un catalizador como el descrito en la etapa d) del procedimiento. El catalizador puede emplearse en todos los reactores empleables, es decir, p. ej., tanto en reactores de lecho fijo como en la parte de reacción de columnas de destilación reactiva. Catalizadores ácidos empleables preferiblemente en esta variante del procedimiento son resinas intercambiadoras de iones sólidas con grupos ácido sulfónico. En la forma de realización de acuerdo con la invención de la etapa a), 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: Lewatit SCP 118, Lewatit

SCP 108, Amberlyst 15 o Amberlyst 35, Lewatit K2621, Lewatit K2629, Lewatit K2431. 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 oscila preferiblemente entre 0,3 mm y 1,5 mm, en particular entre 0,5 mm y 1,0 mm. La granulometría puede elegirse en un intervalo más estrecho o más amplio. Así, pueden emplearse, por ejemplo, resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de los granos muy unitario (resinas monodispersas). La capacidad del ácido 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 de 0,8 hasta 5,5 mol/kg (los datos con respecto a 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, p. ej. a 105°C).

En otra variante preferida de la forma de realización 1, la última etapa se realiza como destilación reactiva. Un procedimiento para la preparación de TBA a través del procedimiento de la destilación reactiva se describe, por ejemplo, en el documento DE 102 60 991.

La alimentación de la corriente de hidrocarburos C₄ con contenido en isobuteno y del agua o bien de la mezcla a base de corriente de hidrocarburos C₄, TBA y agua a la columna de destilación reactiva tiene lugar preferiblemente por debajo de la zona de reacción. Entre la entrada y la zona de reacción se puede encontrar una zona destilativa. Por debajo de la zona reactiva se encuentra una zona puramente destilativa, la cual sirve para la separación del TBA y agua eventualmente en exceso. El producto del sumidero de la destilación reactiva contiene predominantemente TBA y agua, de manera ideal con concentraciones de agua menores que en el azeótropo de agua/TBA. Opcionalmente, por encima de la zona reactiva, puede seguir otra zona destilativa con el fin de ajustar la concentración de isobuteno en la zona de reacción. Como producto de cabeza se obtienen los hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado. La etapa b) del procedimiento es en el caso de esta variante, por consiguiente, parte de la etapa a).

Dado que los hidrocarburos C₄ forman azeótropos con el agua, en el caso de la condensación de los vapores de condensación en la parte superior de la columna precipita, además, una fase polar acuosa junto a los hidrocarburos C₄ III. Ésta se separa preferiblemente y, opcionalmente, se devuelve en su totalidad o en parte a la columna. La separación tiene lugar de manera correspondiente a los procedimientos convencionales de la técnica, por ejemplo en un decantador de cabeza. Esta variante del procedimiento tiene la ventaja de que el agua de reacción es conducida ampliamente en circuito y el producto de cabeza de la columna ya sólo contiene pequeñas cantidades de agua. Opcionalmente, una parte de la fase de destilado orgánica o una parte de todo el destilado puede ser devuelta a la columna de destilación reactiva. La retroalimentación de la fase de destilado acuosa puede tener lugar por encima y/o por debajo, la de la fase de destilado orgánica por encima de la zona de reacción. Los hidrocarburos C₄ III obtenidos de este modo están típicamente saturados con agua, pero exentos de porciones de agua heterógenas. Pueden emplearse así en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención.

La alimentación a la destilación reactiva contiene preferiblemente menos de 20% en masa, en particular menos de 15% en masa de isobuteno que se hace reaccionar en la columna de destilación reactiva selectivamente para dar TBA.

Si la corriente de sustancias con contenido en isobuteno se alimenta con agua a la columna de destilación reactiva por debajo del empaquetamiento reactivo, entonces los hidrocarburos C₄ de bajo punto de ebullición ascienden en forma de vapor a la zona de reacción y, en virtud del azeótropo mínimo de agua e hidrocarburos C₄, se transporta con el educto también una parte del agua en forma de vapor a la zona de reacción. El TBA contenido eventualmente en la mezcla de sustancias de partida y partes del agua permanecen en el sumidero y son evacuadas.

La columna de destilación reactiva contiene la columna de refuerzo al catalizador, por debajo y por encima del empaquetamiento del catalizador se pueden encontrar platos y/o empaquetamientos de destilación. El catalizador está integrado en el empaquetamiento, por ejemplo KataMax[®] (documento EP 0 428 265), KataPak[®] (documento EP 0 396 650 o DE 298 7 007.3) o puede estar polimerizado sobre cuerpos moldeados (documento US 5 244 929). Preferiblemente, se emplean empaquetamientos catalíticos con un elevado contenido en catalizador tal como, p. ej., Katapak-SP 12 o, de manera particularmente preferida, Katapak-SP 11.

Bajo la expresión de la destilación reactiva caen todas las medidas técnicas de procedimiento en las que se llevan a cabo la destilación y reacción integradas material y energéticamente. En los empaquetamientos de catalizador descritos, esto se consigue mediante la inmovilización de los empaquetamientos en la columna. En el procedimiento de acuerdo con la invención también es posible separar en el espacio estas zonas sin renunciar a las ventajas de una destilación reactiva.

En otra variante del procedimiento, la columna de destilación reactiva se realiza como columna de destilación con

uno o varios reactores situados en el exterior que contienen el catalizador y que son hechos funcionar en una corriente secundaria.

La columna de rectificación reactiva, en la que se hace reaccionar isobuteno y en la que se retira una corriente rica en TBA como producto del sumidero, tiene preferiblemente un número de platos de 2 a 60, en particular de 3 a 50. En este caso, preferiblemente 5 a 58 platos pertenecen a la parte accionada, 2 a 55 platos a la zona de reacción y 0 a 20 platos a la zona de refuerzo por encima de la zona de reacción. Agua adicional puede ser incorporada dosificadamente en todos los puntos de la columna. Preferiblemente, se introducen agua y una mezcla previamente reaccionada en la misma posición.

La presión de trabajo de la columna de destilación reactiva, medida en la parte superior de la columna, oscila entre 3 y 30 bara, en particular entre 4 y 12 bara. La relación de retorno se encuentra en el intervalo de 0,5 a 40, en particular en el intervalo de 0,9 a 20.

Forma de realización 2: reacción de isobuteno con alcohol en la etapa a)

En una forma de realización 2) preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa a) el isobuteno procedente de la mezcla de hidrocarburos técnica con contenido en isobuteno se hace reaccionar, bajo catálisis ácida, con alcohol para dar alquil-terc.-butiléter (ATBE, también denominado terc.-butil-alquil-éter). En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción de isobuteno con alcohol puede ascender a más del 90%, preferiblemente a más del 95%. Como alcohol pueden emplearse, en particular, metanol o etanol.

La eterificación del isobuteno se lleva a cabo como una reacción catalizada en condiciones ácidas. Como alcoholes pueden emplearse alcoholes primarios, secundarios, monovalentes o polivalentes, preferiblemente con 1 a 5 átomos de C, de manera particularmente preferida metanol o etanol. Como alcohol puede utilizarse alcohol altamente puro, alcohol puro o alcohol que presente pequeñas cantidades de impurezas. Preferiblemente, la pureza del alcohol empleado, indicada en % en masa de alcohol, se encuentra por encima de 90%, de manera particularmente preferida por encima de 95%, de manera muy particularmente preferida por encima de 99%. 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 0,3% en masa. La deshidratación del etanol puede tener lugar de un modo habitual mediante destilación azeótropa o mediante procedimientos de membrana.

Para la reacción de isobuteno con alcoholes, en particular con metanol para dar metil-terc.-butiléter, se desarrollaron diversas variantes de procedimiento (véase: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Versión en línea, 2004, Wiley & Sons, Clave metil-terc.-butiléter, y la bibliografía allí citada; Obenaus, Fritz; Droste, Wilhelm, Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie (1980), 33(6), 271-275; documentos DE 26 29 769; DE 28 53 769). En principio, como etapa a) del procedimiento son adecuados todos los procedimientos conocidos para la reacción del isobuteno con alcoholes en el marco de esta invención. Se prefieren procedimientos en los que la reacción tiene lugar en fase líquida en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. La reacción de isobuteno con alcohol puede tener lugar tal como se describe en la etapa d) del procedimiento. Como 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, etc.) Pueden hacerse funcionar con o sin retroalimentación parcial, pudiendo enfriarse eventualmente la corriente de retroalimentación.

En una reforma de realización preferida, la reacción del isobuteno se lleva a cabo al menos en dos etapas, realizándose la primera etapa como reactor en lecho fijo adiabático con retroalimentación y las siguientes etapas como etapas en lecho fijo sin retroalimentación y/o como destilación reactiva. La relación de cantidad retroalimentada a alimentación reciente (hidrocarburos C_4 y alcohol) se encuentra preferiblemente en 0,5 a 20 t/t, de manera particularmente preferida en 1 a 5 t/t. Los reactores pueden hacerse funcionar a temperaturas de preferiblemente 10 a 160°C, preferiblemente de 30 a 110°C. La presión en las etapas de lecho fijo asciende preferiblemente a 5 hasta 50 bara, preferiblemente a 10 hasta 20 bara. Dado que el equilibrio termodinámico entre alcohol/isobuteno y éter se encuentra a baja temperatura predominantemente del lado del éter, en el caso del empleo de varios reactores se prefiere hacer funcionar al primero de los reactores a una temperatura más elevada (elevada velocidad de reacción) que los siguientes (aprovechamiento de la posición de equilibrio).

La relación molar de alcohol a isobuteno asciende en esta forma de realización de la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente a 5 hasta 1 hasta 0,9 a 1, de preferencia a 2 a 1 hasta 1 a 1 y, de manera particularmente preferida, a 1,5 a 1 hasta 1 a 1. Dado que en la etapa a) del procedimiento debe aceptarse una menor conversión en isobuteno, en comparación con la etapa d) del procedimiento puede ser ventajoso un menor exceso de alcohol.

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

Como catalizador se emplea tanto en las etapas de lecho fijo como también en la columna de destilación reactiva una sustancia sólida que no es soluble en la mezcla de sustancias de partida ni en la mezcla de productos, con centros de carácter ácido en su superficie. El catalizador no debería entregar bajo las condiciones de reacción, sustancias de carácter ácido a la mezcla de productos, ya que esto puede conducir a pérdidas del rendimiento. En calidad de catalizadores pueden emplearse preferiblemente aquellos tal como se describen en la etapa d) del procedimiento, en donde el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de manera que en las etapas a) y d) pueden emplearse en cada caso el mismo catalizador o diferentes catalizadores. Preferiblemente, en las etapas a) y d) se emplean los mismos catalizadores.

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), KataPak[®] (tal como se describe en el documento EP 0 396 650 o DE 298 07 007.3) o puede estar polimerizado sobre cuerpos moldeados (tal como se describe en el documento US 5.244.929).

La reacción del isobuteno con alcohol para dar el correspondiente butiléter terciario tiene lugar en la destilación reactiva preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 10 a 140°C, preferiblemente de 40 a 90°C, de manera particularmente preferida de 60 a 80°C (zona de la columna en la que se encuentra el catalizador. La temperatura del sumidero de la columna puede ser claramente superior).

En particular, el isobuteno se separa mediante reacción con alcohol (metanol, etanol) para dar ATBE (MTBE, ETBE). En este caso, se procede en particular de manera a como se describe en el documento DE 101 02 082 para MTBE. La mezcla de hidrocarburos C₄ que presenta isobuteno se alimenta al reactor previo junto con el alcohol. En este caso, el alcohol se emplea preferiblemente en exceso. En los reactores previos se forma una mezcla en la que isobuteno, alcohol y ATBE se encuentran en equilibrio o casi en equilibrio. Esta mezcla de reacción se introduce en la columna de destilación reactiva.

En la entrada de la columna de alimentación reactiva puede estar contenido más alcohol que el que se utilice para la reacción completa del isobuteno todavía presente. El exceso de alcohol debería, sin embargo, estar dimensionado de manera que esté presente una cantidad suficiente de alcohol para el azeótropo a base de alcohol e hidrocarburos C₄ que se forma.

Opcionalmente, por ejemplo cuando el contenido en alcohol en la entrada a la columna de destilación reactiva se encuentra por debajo del valor máximo permitido, puede aportarse por mezcladura alcohol adicional. Además de ello, en la parte superior de la columna de destilación reactiva puede tener lugar una alimentación de alcohol por debajo o en un distribuidor de líquido a través de un dispositivo separado.

Preferiblemente, la columna de destilación reactiva presenta por encima del empaquetamiento del catalizador una zona de una separación puramente destilativa, de manera particularmente preferida con 5 a 20, en particular con 10 a 15 platos. La zona del catalizador se puede estimar con un efecto destilativo de 1 a 5 platos teóricos por metro de altura del empaquetamiento. La zona de separación por debajo del catalizador comprende 12 a 36, en particular 20 a 30 platos. La altura de la zona del catalizador/zona reactiva se puede determinar mediante simples ensayos previos en función de la conversión de isobuteno deseada. La cantidad de catalizador se elige preferiblemente de modo que se alcance una conversión de isobuteno de 75 a 99%, preferiblemente de 85 a 98% y, de manera particularmente preferida, de 95 a 97%, referida al contenido en isobuteno en la entrada a la destilación reactiva.

La temperatura media en la zona del catalizador asciende, en función de la presión en la columna, preferiblemente a 55°C hasta 70°C, de manera particularmente preferida a 58°C hasta 67°C. La columna de destilación reactiva se hace funcionar a presiones, medidas en la parte superior de la columna, de 3 bara a 15 bara, preferiblemente de 5 bara a 11 bara, en particular de 7 bara a 10 bara.

La sollicitación hidráulica en el empaquetamiento catalítico de la columna asciende preferiblemente a 10% hasta 110%, de preferencia a 20% hasta 70% de su sollicitación del 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 de la corriente másica de vapor ascendente y la corriente másica de líquido de retorno. El límite de sollicitación superior caracteriza a la sollicitación máxima por el vapor y el líquido de retorno por encima de la cual disminuye el efecto de separación como consecuencia de un arrastre o un estancamiento del líquido de retorno por la corriente de vapor ascendente. El límite de sollicitación inferior caracteriza la carga mínima por debajo de la cual disminuye el efecto de separación o se interrumpe como consecuencia de un flujo irregular o un funcionamiento en vacío de la columna – p. ej. de los vapores de condensación (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", pág. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie). En el punto de inundación, las tensiones de empuje transmitidas por el gas al líquido se vuelven tan grandes que la cantidad total de líquido es arrastrada en forma de gotas por el gas o que se produce una inversión de fases en la columna (J. Mackowiak, "Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", Otto Salle Verlag 1991).

La columna de destilación reactiva se hace funcionar preferiblemente con relaciones de retorno menores que 1,5, en particular con aquellas que son mayores que 0,4 y menores que 1, preferiblemente mayores que 0,5 y menores que 0,9.

El producto del sumidero de la columna de destilación reactiva se compone de preferencia principalmente de ATBE. Preferiblemente, contiene menos de 2500 ppmp de alquil-sec-butiléter y menos de 2500 ppmp de hidrocarburos C₈.

El producto de cabeza de la destilación reactiva puede separarse de nuevo en una mezcla de hidrocarburos C₄ y alcohol, conteniendo la mezcla de hidrocarburos C₄ preferiblemente menos de 0,5 ppmp de ATBE y/o TBA.

El alcohol puede separarse, p. ej., mediante extracción con agua. En el caso de que trazas de butadieno no hubiesen sido ya separadas antes de la etapa a) del procedimiento, pueden ser separadas a partir del refinado II así obtenido mediante hidrogenación selectiva (SHP) (véase Erdoel & Kohle, Erdgas, Petrochemie (1986), 39(2), 73-8). La mezcla de hidrocarburos C₄ obtenida de la destilación reactiva y eventualmente liberada de alcohol puede aportarse a la etapa c) del procedimiento.

Si para la eterificación se emplean otros alcoholes que no sean metanol o etanol, entonces se modifican los parámetros de la destilación reactiva de manera correspondiente.

El ATBE que resulta en este tipo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede aportarse asimismo para los fines de uso descritos para la etapa d) del procedimiento.

Si en la etapa a) se hizo reaccionar isobuteno con alcohol sin que se empleara una destilación reactiva, en la etapa b) se separan, en una primera etapa, preferiblemente por destilación, hidrocarburos C₄ eventualmente junto con cantidades residuales de alcohol del producto II, y, en caso necesario, en una segunda etapa el alcohol se separa por extracción de los hidrocarburos C₄ III. Si en la etapa a) se lleva a cabo una columna de destilación reactiva como última etapa del procedimiento, entonces se puede renunciar a la separación por destilación en la etapa b) y el producto de cabeza obtenido en la destilación reactiva a base de alcohol eventualmente presente y que no ha reaccionado e hidrocarburos C₄ que no han reaccionado puede aportarse directamente a una extracción para la separación del alcohol o la etapa c). La extracción puede realizarse como se describe en la etapa e) del procedimiento.

Forma de realización 3: Oligomerización de isobuteno como reacción en la etapa a)

En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa a), el isobuteno procedente de la mezcla de hidrocarburos técnica con contenido en isobuteno se hace reaccionar para dar oligómeros de isobuteno, en particular para dar isobuteno. Oligómeros de isobuteno en el sentido de la presente invención son, en particular, oligómeros de isobuteno tales como dímeros, trímeros o tetrámeros del isobuteno. Además, éstos pueden contener también co-oligómeros con o 1- o 2-butenos.

La oligomerización parcial en la etapa a) del isobuteno puede llevarse a cabo en principio de manera homogénea, es decir, bajo el uso de catalizadores solubles en la mezcla de reacción, o heterogénea, es decir, con el uso de catalizadores insolubles en la mezcla de reacción. El inconveniente de los procedimientos homogéneos consiste en que el catalizador abandona el reactor con los productos de reacción y los eductos que no han reaccionado, de los que debe separarse, elaborarse y expulsarse o devolverse.

Debido a esta elevada complejidad de separación, la oligomerización parcial del isobuteno en la etapa a) se lleva a

cabo preferiblemente en catalizadores heterogéneos sólidos que, además, están dispuestos a menudo en el lecho fijo, de modo que se suprime una compleja separación del catalizador.

En calidad de catalizadores sólidos pueden emplearse sustancias de carácter ácido que son insolubles en la mezcla de eductos/productos. La mayoría de estos catalizadores pertenecen a uno de los siguientes grupos:

- 5 a) ácidos minerales (p. ej. ácido sulfúrico o ácido fosfórico) sobre un material de soporte (p. ej. óxido de aluminio o dióxido de silicio),
- b) zeolitas u otros aluminosilicatos, con o sin impurificación de otros metales, en particular con metales de transición, o
- 10 c) resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido, en particular intercambiadores de cationes de carácter ácido.

Debido a la mayor selectividad para la formación de oligómeros de isobuteno y debido a la menor formación de productos secundarios se utilizan preferiblemente resinas intercambiadores de iones ácidas como catalizador. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, vinil-etilbenceno, metilestireno, vinil-cloro-benceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, los co-oligómeros que resultan mediante reacción de estireno con divinilbenceno se utilizan como precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos sulfónicos. Las propiedades de estas resinas, en particular, la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o contracción y capacidad de intercambio pueden variarse por el proceso de preparación. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosa o en forma de esponja. Resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno-divinilbenceno se comercializan, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: CT 151 de la razón social Purolite, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200 de la razón social Rohm & Haas, Dowex M-31 de la razón social DOW, K 2611, K 2431 de la razón social Bayer.

La capacidad de intercambio de iones de las resinas presentes completamente en la forma H^+ asciende preferiblemente a 1 hasta 2, en particular a 1,5 hasta 1,9 mol de H^+ por litro de resina húmeda (usual en el comercio). En el procedimiento de la invención se emplean preferiblemente resinas macroporosas tales como, por ejemplo, K 2431 de la razón social Bayer, Amberlyst 15 o Amberlyst 35 de la razón social Rohm & Haas. El volumen de poros asciende preferiblemente a 0,3 hasta 0,6 ml/g, en particular a 0,4 hasta 0,5 ml/g (referido a resina humedecida con agua, usual en el comercio). El tamaño de granos de la resina a emplear preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa a) se encuentra en el intervalo de 500 μm a 1500 μm , en particular de 600 μm a 1000 μm . La granulometría puede elegirse en un intervalo más estrecho o más amplio. Así, pueden emplearse, por ejemplo, resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy unitario (resinas monodispersas).

Puede ser ventajoso emplear en reactores que son recorridos con velocidades lineales elevadas, para reducir la presión de diferencia, un grano monodisperso, y en reactores que son recorridos con una velocidad lineal baja, para conseguir la conversión óptima, un grano con una amplia granulometría. Opcionalmente, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse en forma de cuerpos moldeados tales como, por ejemplo, cilindros, anillos o esferas.

La resina intercambiadora de iones de carácter ácido se ajusta convenientemente a una actividad que posibilite ciertamente la oligomerización del isobuteno, pero que apenas catalice la co-oligomerización de isobuteno con butenos lineales, la oligomerización de los butenos lineales así como la isomerización de los butenos lineales. Además, con ello el desprendimiento de calor en el reactor se ajusta a un valor técnicamente bien gobernable.

El ajuste de la actividad del catalizador deseada puede suceder con ayuda de moderadores. Estas sustancias se conducen junto con el educto sobre el catalizador. En calidad de moderador pueden emplearse, por ejemplo, agua, alcoholes tales como alcohol terc.-butilico (TBA), metanol, isononanol o etanol, o éteres tales como MTBE o ETBE, en cada caso como sustancia pura o mezclas. La oligomerización en la etapa a) se lleva a cabo, por lo tanto, preferiblemente en presencia de estos moderadores. En el caso de utilizar moderadores, se ajustan preferiblemente relaciones molares de 0,01 a 5, preferiblemente de 0,01 a 1, en particular de 0,01 a 0,7 moles de moderador por mol de isobuteno.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse en la etapa a) para la oligomerización, además, (resinas) intercambiadoras de cationes sulfonadas sólidas que presentan la actividad deseada sin la adición de moderadores. Estos son, en particular, intercambiadores de cationes parcialmente neutralizados, en los que una parte de los átomos de hidrógeno de carácter ácido de los grupos ácido sulfónico fue reemplazada por iones de metales, en particular iones de metales de los elementos del 1º a 12º Grupo del Sistema Periódico. Preferiblemente,

se emplean intercambiadores de cationes en los que 1 a 70%, preferiblemente 5 a 50%, de manera muy particularmente preferida 10 a 40% de los átomos de hidrógeno ácidos de los grupos ácido sulfónico han sido intercambiados por iones de metales. Como iones de metales que reemplazan a los átomos de hidrógeno pueden utilizarse, en particular, iones de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de metales de transición tales como, p. ej., iones cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc e iones aluminio, así como iones del grupo de los lantánidos, (tierras raras). Preferiblemente, los átomos de hidrógeno ácidos son reemplazados por iones de metales alcalinos, en particular iones sodio. También es posible que la resina intercambiadora de iones esté cargada con dos o más iones de metales diferentes.

Para la preparación de las resinas intercambiadoras de iones parcialmente neutralizadas pueden aplicarse diferentes procedimientos que todos están descritos en la bibliografía científica. Procedimientos de este tipo se describen, p. ej., en el documento EP 1 388 528.

Un reactor en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener una mezcla de resinas intercambiadoras de iones de diferente reactividad. Asimismo, es posible que un reactor contenga catalizadores con una actividad diferente, p. ej. dispuestos en capas. Si se utiliza más de un reactor, los reactores individuales pueden estar cargados con catalizadores de actividad igual o diferente.

Para la realización técnica de la reacción de las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno son posibles diversas variantes. La reacción puede llevarse a cabo por cargas o, preferiblemente, en reactores que trabajan de forma continua que pasan habitualmente 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 la mayoría de las veces, pero no de forma exclusiva, de un lecho fijo. Otro concepto como reactores de lecho fijo son, por ejemplo, reactores en los que el intercambiador de iones se presenta suspendido en una fase líquida (véase "Bayer Verfahren", Erdöl y Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1974, 27, cuaderno 5, página 240).

Si se utiliza un reactor de flujo de lecho sólido, el líquido puede fluir de forma ascendente o descendente. La mayoría de las veces se prefiere un flujo descendente del líquido. Un líquido de refrigeración que recorre el reactor puede presentar eventualmente una dirección de flujo igual u opuesta. Además, es posible hacer funcionar el reactor bajo el retorno de producto o en un ciclo directo.

En el caso del uso de reactores de tubos, la relación de longitud a diámetro de la carga de catalizador puede variarse, ya sea mediante las medidas geométricas del reactor o mediante su grado de carga. En el caso de una cantidad de contacto y carga (LHSV) igual, pueden alcanzarse, por consiguiente, diferentes velocidades del tubo en vacío.

Los reactores empleados en el proceso técnico pueden hacerse funcionar de forma adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica. Prácticamente isotérmica significa que la temperatura en un punto arbitrario en el reactor es como máximo en torno a 10°C superior que la temperatura en la entrada del reactor. En el caso del funcionamiento adiabático de los reactores es conveniente, por norma general, conectar en serie varios reactores y enfriar preferiblemente entre los reactores. Reactores que son adecuados para un funcionamiento politrópico o prácticamente isotérmico son, por ejemplo, reactores de haces de tubos, caldera con agitador y reactores de bucle. Es posible combinar varios reactores, también diferentes tipos constructivos. Además, es posible hacer funcionar reactores bajo retorno de producto.

Las temperaturas a las que se hace funcionar la oligomerización pueden ascender a 15 hasta 160°C, preferiblemente a 40 hasta 110°C.

La reacción puede tener lugar con y sin adición de un disolvente adicional. En calidad de disolventes se emplean preferiblemente hidrocarburos saturados, en particular hidrocarburos C₄, C₈ o C₁₂. Muy particularmente preferido es el empleo de iso-octano. En el caso de la adición de disolventes, su proporción asciende a 0 hasta 60% en masa, preferiblemente a 0 hasta 30% en masa.

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, es decir, las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno se presentan durante la oligomerización en su totalidad o en parte en fase líquida. Si la reacción se ha de llevar a cabo por completo en la fase líquida, la presión debería ser de 2 a 4 bar preferiblemente mayor que la presión de vapor de la mezcla de reacción con el fin de evitar problemas de evaporación en los reactores.

También, cuando la reacción se lleva a cabo a una presión a la que la mezcla de reacción no se presenta totalmente líquida (por ejemplo en una destilación reactiva o en el caso de variantes del procedimiento análogos al

documento US 5.003.124), la oligomerización tiene lugar según el procedimiento de acuerdo con la invención a pesar de ello en la fase líquida, es decir, en un catalizador "húmedo", es decir humedecido con líquido.

5 La conversión total en isobuteno a oligómeros puede ajustarse a través del tipo y cantidad del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción ajustadas y del número de reactores. En el procedimiento de acuerdo con la invención se oligomerizan preferiblemente 30 a 95%, de preferencia 50 a 80%, de manera particularmente preferida 55 a 70% del isobuteno contenido en el educto.

10 La mezcla de reacción de la oligomerización de isobuteno parcial puede elaborarse de manera diferente. La separación de los productos II (oligómeros) y, eventualmente, de hidrocarburos con 5 a 7 átomos de carbono de hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado conforme a la etapa b) tiene lugar convenientemente mediante destilación. Preferiblemente, la destilación se realiza a una presión de 1 a 10 bara, de manera particularmente preferida a una presión de 4 a 7 bara. Las temperaturas en el sumidero ascienden preferiblemente a 120 hasta 220°C, de manera particularmente preferida a 170 hasta 200°C. La relación de retorno se ajusta preferiblemente a valores de 0,1 a 1,5, preferiblemente de 0,3 a 1,0. La destilación se lleva a cabo preferiblemente en una columna con un número de platos de 20 a 40, preferiblemente 25 a 35. Los hidrocarburos C₄ que no han reaccionado, así separados, se continúan tratando en la etapa c) de acuerdo con la invención.

20 La fracción de oligómeros separada contiene principalmente hidrocarburos C₈ y puede presentar eventualmente los moderadores empleados. Junto al diisobuteno puede contener también co-dímeros y oligómeros superiores (C₁₂, C₁₆+). La proporción de co-oligómeros se encuentra preferiblemente por debajo de 50% en masa, de manera particularmente preferida por debajo de 25% en masa. Esta fracción puede separarse en etapas de destilación adicionales. Así, por ejemplo, es posible separar una fracción con diisobuteno altamente puro con el fin de emplear a éste por separado, por ejemplo para síntesis químicas. Para su empleo como componente de combustibles para 25 motores Otto, puede ser necesario separar componentes de elevado punto de ebullición (preferiblemente punto de ebullición > 220°C).

También es posible hidrogenar los oligómeros de buteno, en particular las olefinas C₈, en su totalidad o en parte. Métodos para la hidrogenación de los productos de la oligomerización para dar las correspondientes parafinas son 30 largamente conocidos por el experto en la materia. Métodos habituales para la hidrogenación de olefinas se describen, por ejemplo, en F. Asinger, "Chemie und Technologie der Monoolefine", Akademie Verlag, Berlín, 1957, páginas 626-628 o el documento DE 197 19 833.

35 En una forma de realización preferida, la hidrogenación se lleva a cabo en fase líquida en un catalizador sólido, no soluble en el material de hidrogenación. Como catalizadores de hidrogenación se utilizan preferiblemente catalizadores de soporte que se componen de un soporte inorgánico y que como metal activo contienen platino y/o paladio y/o níquel. La temperatura a la que se lleva a cabo la hidrogenación se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 250°C, y la presión entre 1 y 100 bar.

40 Después de la hidrogenación pueden obtenerse mediante separación destilativa otras fracciones. A partir de éstas y a partir de las fracciones no hidrogenadas se pueden obtener mediante mezcladura aditivos para combustibles de determinadas propiedades. Además, algunas fracciones pueden utilizarse como disolvente.

45 Forma de realización 4: Reacción de isobuteno en la etapa a) con formaldehído

En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa a) el isobuteno se hace reaccionar con formaldehído o un derivado de formaldehído. En este caso, en función de las condiciones de reacción, se obtienen como producto principal 4,4-dimetil-1,3-dioxano o 3-metil-3-buten-1-ol. El procedimiento es conocido desde hace tiempo en la bibliografía. Informaciones con respecto a este procedimiento se pueden 50 encontrar, por ejemplo, en la edición actual de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH-Verlag bajo la clave "Isopreno", así como las citas bibliográficas allí mencionadas, en Weissermel, Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH, 4ª edición 1994, páginas 127 a 131 y en W. Swodenk, W. Schwerdtel, P. Losacker, Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie, 1970, 23, 641 a 644. Los dos productos, 3-metil-3-buten-1-ol o 4,4-dimetil-1,3-dioxano (1,3-dioxano) se emplean principalmente para la preparación de isopreno. El 1,3-dioxano obtenible mediante reacción de isobuteno con formaldehído puede hacerse reaccionar, por ejemplo, mediante disociación en fase gaseosa a 200 hasta 300°C sobre un catalizador de carácter ácido, p. ej. ácido fosfórico, sobre un soporte para dar isopreno, pudiendo recuperarse de nuevo la mitad de la cantidad de formaldehído requerida para la preparación del 1,3-dioxano (véase el documento DE 196 31 005).

60 El 3-metil-3-buten-1-ol, que se puede obtener también a partir del 1,3-dioxano mediante disociación de formaldehído, puede emplearse, por ejemplo, también para la preparación de 3-metilbutan-1-ol, a partir del cual se puede obtener de nuevo 3-metil-1-buten-1-ol mediante disociación de agua.

La reacción del isobuteno puede tener lugar directamente con el formaldehído, eventualmente en forma de disolución de formaldehído en agua o en otro disolvente, o con un derivado de formaldehído adecuado. Derivados de formaldehído adecuados son, por ejemplo, metilal o dioxolano. La reacción puede tener lugar con o sin el empleo de catalizadores y es posible tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa (véanse los documentos DE 15 93 851; DE 17 68 057; DE 12 75 049; US 2.308.192, FR 155 6915; Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 125, 199, 507 a 514). Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en fase líquida con el empleo de catalizadores. En calidad de catalizadores se emplean preferiblemente catalizadores de metales, ácidos de Brönstedt y de Lewis. De manera particularmente preferida se emplean catalizadores de metales de transición y resinas intercambiadoras de cationes de carácter ácido tal como se emplean también en la forma de realización 1 de la etapa a) del procedimiento.

La conversión en isobuteno alcanzada en la reacción con formaldehído se encuentra preferiblemente en 30 a 90%, de manera particularmente preferida en 40 a 70%.

La mezcla de reacción de la reacción conforme a la forma de realización 4 de la etapa a) se elabora de manera diferente en función del tipo de reacción elegida. Si después de la reacción se presentan varias fases, por ejemplo una fase acuosa y una orgánica que principalmente contiene los hidrocarburos C_4 que no han reaccionado y los productos principales de la reacción, se lleva a cabo primero una separación de fases. Para la separación de cantidades residuales de formaldehído puede tener lugar a continuación un lavado con agua. La separación de los productos II (alcoholes alílicos, 1,3-dioxanos o 1,3-dioles) y eventualmente de hidrocarburos con 5 a 7 átomos de carbono de hidrocarburos C_4 III que no han reaccionado conforme a la etapa b) tiene lugar a continuación convenientemente mediante destilación. En este caso, se obtienen como producto de cabeza al menos en una columna de destilación los hidrocarburos C_4 que no han reaccionado. Esta destilación tiene lugar preferiblemente a una presión de 1 a 11 bara, de manera particularmente preferida a 3 hasta 8 bara y de manera muy particularmente preferida a 4 hasta 7 bara. La temperatura en la parte superior de la columna asciende preferiblemente a 40 hasta 60°C, de preferencia a 45 hasta 50°C. En el caso de la destilación se ajusta preferiblemente una relación de retorno de 0,5 a 2, preferiblemente de aprox. 1. En el caso de que en la parte superior de la columna resulte, junto a los hidrocarburos C_4 que no han reaccionado, una segunda fase acuosa, ésta se separa preferiblemente en un decantador de la parte superior. La destilación se lleva a cabo preferiblemente en una columna que presenta al menos un número de 20 platos teóricos, preferiblemente de 25 a 50 y, de manera particularmente preferida, de 30 a 40 platos teóricos. Los hidrocarburos III que no han reaccionado, así separados, se continúan tratando en la etapa c) de acuerdo con la invención.

Las fracciones que resultan durante la destilación que pueden contener 3-metil-3-buten-1-ol y/o 4,4-dimetil-1,3-dioxano, pueden continuar haciéndose reaccionar para dar isopropeno directamente o después de una purificación ulterior, p. ej. una destilación o extracción adicional tal como se ha descrito arriba.

Sustancias de partida

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse todas las mezclas de hidrocarburos C_4 técnicas que se encuentran habitualmente a disposición. Corrientes de C_4 con contenido en isobuteno adecuadas son, por ejemplo, fracciones ligeras de la gasolina procedentes de refinerías, fracciones C_4 procedentes de craqueadores (por ejemplo craqueadores al vapor, hidrocraqueadores, craqueadores catalíticos), mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidrogenación de butanos, mezclas de la isomerización del esqueleto de butenos lineales y mezclas que resultan por metátesis de olefinas. Estas técnicas se describen en la bibliografía científica. (K. Weissmehl, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 23 a 24; 65 a 99; 122 a 124).

Se emplean preferiblemente fracciones de C_4 de craqueadores al vapor que son hechos funcionar primariamente para la producción de eteno y propeno y en las que como materias primas se emplean, por ejemplo, gases de la refinería, nafta, gasóleo, LPG (gas petróleo licuado) y NGL (líquido de gas natural), o fracciones de C_4 procedentes de craqueadores catalíticos. Los cortes de C_4 que resultan como producto secundario, contienen, en función del procedimiento de craqueo, diferentes cantidades de isobuteno. Otros componentes principales son 1,3-butadieno, 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, n-butano e i-butano. Contenidos en isobuteno típicos en la fracción de C_4 se encuentran, en el caso de fracciones de C_4 procedentes de craqueadores al vapor, en 18 a 35% en masa, en el caso de craqueadores catalíticos fluidos (FCC) en 10 a 20% en masa.

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. Weissmehl, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 119-121).

Una alternativa para la separación de los hidrocarburos varias veces insaturados es una reacción química selectiva. Así, por ejemplo, 1,3-butadieno puede hidrogenarse 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 ciclooctadieno, trimerización para formar ciclododecadieno, reacciones de polimerización o telomerización se puede separar, al menos en parte, el 1,3-butadieno. Si como materia prima se utiliza un corte de C₄ del craqueo, en todos los casos queda una mezcla de hidrocarburos (p. ej. refinado I o C₄ de craqueo hidrogenado (HCC₄)) que contiene principalmente los hidrocarburos saturados, n-butano e isobutano y las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se hidrogenan selectivamente de forma catalítica en una etapa de purificación adicional que está antepuesta a una o varias de las etapas a), b), c), d), e) o f) del procedimiento, los hidrocarburos varias veces insaturados contenidos en las corrientes de hidrocarburos C₄. De manera particularmente preferida, al menos antes de la etapa a) y/o c) del procedimiento, está prevista una etapa de purificación de este tipo, en particular cuando no se pueda excluir el que las corrientes de hidrocarburos C₄ técnicas empleadas presenten 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 en la fase líquida en un contacto de paladio. Para reducir el contenido en 1,3-butadieno por debajo de preferiblemente 1000 ppmp se trabaja en tal caso en la última etapa de la hidrogenación con la adición de un moderador que aumenta la selectividad del contacto de paladio. Preferiblemente, como moderador se emplea monóxido de carbono que es añadido en una proporción de 0,05 a 100 ppm en peso (ppmp). El contenido en hidrocarburos varias veces insaturados debería estar en la entrada a esta etapa por debajo de 1%, preferiblemente por debajo de 0,5%. En la bibliografía, este tipo de hidrogenación selectiva de contenidos residuales en 1,3-butadieno se conoce bajo 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 de C₄ con contenido en isobuteno están contenidas cantidades mayores que 1% 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 de paladio. En función del contenido de hidrocarburos insaturados, la hidrogenación puede llevarse a cabo en varias etapas. Para la reacción de C₄ del craqueo 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 este caso, etapas individuales o la totalidad de ellas pueden estar equipadas con un retorno parcial del producto. En el producto de salida se pueden obtener, así, concentraciones en 1,3-butadieno menores que 1%, de modo que puede tener lugar una reacción ulterior en una hidrogenación selectiva (SHP).

Las mezclas de hidrocarburos empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención con isobuteno y butenos lineales presentan preferiblemente las siguientes composiciones, llevándose a cabo, en función del contenido de hidrocarburos insaturados, una hidrogenación o hidrogenación selectiva antes de una de las etapas a) a d), preferiblemente antes de la etapa c).

Tabla 1: Composiciones típicas de mezclas de hidrocarburos técnicas que pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Componente	Craqueador al vapor		Craqueador al vapor		Craqueador catalítico	
	HCC ₄	HCC ₄ /SHP	Ref. 1	Ref. 1 /SHP	CC ₄	CC ₄ /SHP
Isobutano [% en masa]	1 - 4,5	1 - 4,5	1,5 - 8	1,5 - 8	37	37
n-butano [% en masa]	5 - 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	13	13
trans-buteno [% en masa]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	12	12
1-buteno [% en masa]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	12	12
Isobuteno [% en masa]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	15	15
cis-buteno [% en masa]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	11	11

1,3-butadieno [ppmp]	500 - 8000	0 - 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50
-------------------------	------------	--------	-----------	--------	---------	--------

Explicación

- HCC₄: típica para una mezcla de C₄ que se obtiene de C₄ de craqueo de un craqueador al vapor (alta severidad) después de la hidrogenación del 1,3-butadieno sin moderación adicional del catalizador.
- HCC₄ / SHP: composición de HCC₄ en que se redujeron adicionalmente restos de 1,3-butadieno en una SHP.
- Ref. 1 (Refinado I): típica para una mezcla de C₄, la cual se obtiene a partir de C₄ de craqueo de un craqueador al vapor (alta severidad) después de la separación del 1,3-butadieno, por ejemplo mediante una rectificación por extracción de NMP.
- Ref. 1 / SHP: composición de Ref. 1 en que se redujeron adicionalmente restos de 1,3-butadieno en una SHP.
- CC₄: composición típica de un C₄ de craqueo, el cual se obtiene de un craqueador catalítico.
- CC₄ / SHP: composición de CC₄ en que se redujeron adicionalmente restos de 1,3-butadieno en una SHP.

El refinado I o bien HCC₄ es, junto a otros, una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno preferiblemente empleada en el marco de esta invención. Dado que instalaciones para el tratamiento de hidrocarburos C₄ están constituidas, por norma general, como cordón (asociación de varias instalaciones) es sin embargo posible que el refinado I o bien HCC₄ recorra una o varias de otras etapas del proceso antes de su entrada en el procedimiento de acuerdo con la invención. Estas etapas del proceso pueden ser, por ejemplo, también procedimientos o bien etapas del procedimiento tal como se han descrito en las formas de realización con respecto a la etapa a) del procedimiento. Mezclas de hidrocarburos C₄ empleables en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser también aquellas tal como se obtienen a partir de procedimientos conforme a las formas de realización de la etapa a) del procedimiento y subsiguiente separación conforme a la etapa b) del procedimiento. En particular, también pueden emplearse aquellas mezclas tal como se obtienen en la preparación de TBA a partir de isobuteno después de la separación del TBA. De este modo puede realizarse en cada caso un concepto general adaptado individualmente para el tratamiento con el portafolio de producto correspondiente.

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

Lavados con agua

Mediante un lavado con agua pueden separarse, en su totalidad o en parte, componentes hidrófilos a partir de la mezcla de hidrocarburos técnica a emplear, que contiene isobuteno y butenos lineales, por ejemplo componentes nitrogenados. Ejemplos de componentes nitrogenados son acetonitrilo o N-metilpirrolidona (que pueden proceder, p. ej., de una destilación extractiva de 1,3-butadieno). También pueden separarse compuestos oxigenados (p. ej. acetona a partir de una unidad de FCC) en parte o 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 en torno a aprox. 10°C por encima de la temperatura del lavado con agua.

Agentes de adsorción

Pueden emplearse agentes de adsorción con el fin de separar impurezas. Esto puede ser, por ejemplo, ventajoso si en una de las etapas del proceso pasan a emplearse catalizadores de metales nobles. A menudo, el nitrógeno o compuestos de azufre se separan a través de adsorbentes 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 la razón social Alcoa (Selexsorb®).

Secado

Agua eventualmente contenida en la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno que puede proceder, por ejemplo, del lavado con agua, puede separarse mediante procedimientos conocidos para el secado. Procedimientos adecuados son, por ejemplo, la separación destilativa del agua en forma de un azeótropo. En este 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.-butilico) en la etapa a) en las formas de realización 2 y 3, para impedir una moderación de agua (incontrolada) en la oligomerización de buteno (forma de realización 3 en la etapa

a), para evitar problemas técnicos mediante la separación de agua o para evitar la formación de hielo a bajas temperaturas, (p. ej. 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 C_3 , compuestos de alto punto de ebullición tales como hidrocarburos C_5) o con el fin de obtener fracciones con concentraciones de isobuteno diferentes. Esto puede tener lugar tanto directamente con el refinado I como con HCC_4 o después de haber recorrido una o varias de otras etapas del proceso. Mediante destilación directa del refinado I o bien del HCC_4 es posible, por ejemplo, una separación en una fracción pobre 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 según 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 después de un tratamiento previo mediante uno o varios de los procedimientos antes mencionados.

Descripción de las figuras

Con ayuda de las figuras, Fig. 1 a Fig. 6 y Fig. 9 se explica con mayor detalle en lo que sigue el procedimiento de acuerdo con la invención, sin que el procedimiento deba limitarse a los tipos de realización representados allí a modo de ejemplo. En las figuras Fig. 7 y Fig. 8 se representan variantes comparativas. En las representaciones esquemáticas sólo se representan las etapas esenciales. Se renuncia a la representación de corrientes habituales en la técnica del procedimiento tales como, p. ej., corrientes de agua de refrigeración, corrientes de circuito, retornos de catalizador o retroalimentaciones, y/o sistemas de aparatos habituales tales como, p. ej., intercambiadores de calor o disgregadores, en parte por fines de una mejor perspectiva.

Fig. 1

En el procedimiento representado esquemáticamente en la Fig. 1 se incorpora en la etapa (a) una mezcla técnica de hidrocarburos C_4 . En la etapa (a) tiene lugar una reacción parcial del isobuteno contenido en la mezcla técnica. La reacción puede tener lugar, p. ej., con agua, alcohol, formaldehído o consigo mismo. El producto de la etapa (a) se transfiere a la etapa de separación (b), en la que hidrocarburos C_4 III que no han reaccionado son separados de los productos II preferiblemente mediante procedimientos de separación térmicos. Los hidrocarburos C_4 III que no han reaccionado se transfieren a una etapa (c) que puede realizarse, p. ej., mediante una simple columna de destilación. En esta columna, la corriente III se separa en una fracción IV que presenta isobuteno, isobutano y 1-buteno, y en una fracción V exenta de isobuteno o casi exenta de isobuteno, que presenta 2-butenos y n-butanos. La fracción IV se transfiere a la segunda etapa de reacción (d) en la que el isobuteno se hace reaccionar con alcohol VI para dar alquil-terc.-butiléteres (ATBE). En una subsiguiente etapa de separación (e) el ATBE VII se separa de hidrocarburos VIII que no han reaccionado. Estos hidrocarburos VIII se transfieren a la etapa (f) en la que el 1-buteno se separa por destilación de los hidrocarburos restantes.

Fig. 2

En la Fig. 2 se representa esquemáticamente una posible forma de realización de las etapas a) y b) del procedimiento, siendo la reacción del isobuteno en la etapa (a) la oligomerización del isobuteno (forma de realización 3). La mezcla técnica I se introduce primeramente en un primer reactor de oligomerización R-a1. El producto procedente del primer reactor se introduce en un segundo reactor de oligomerización R-a2 (modo de proceder posible con temperatura igual o diferente, etc.). El producto de salida del segundo reactor de oligomerización se transfiere a una columna de destilación K-b1 que está equipada con un condensador W-b2 para el producto de cabeza y un evaporador del sumidero W-b1. Una parte del producto de cabeza se devuelve como retorno a la columna. Como producto de cabeza se retira la corriente III que presenta hidrocarburos C_4 que no han reaccionado y como producto del fondo se obtiene el producto II procedente de la reacción del isobuteno que consiste principalmente en dímeros y trímeros del isobuteno.

Fig. 3

En la Fig. 3 se representa esquemáticamente una posible forma de realización de las etapas a) y b) del procedimiento, siendo la reacción del isobuteno en la etapa a) la síntesis de alcohol terc.-butílico (TBA) (forma de realización 1). La mezcla técnica 1 se alimenta al primer reactor R-a1 de una cascada de tres reactores en los que también se introduce agua. El reactor R-a1 presenta un conducto de retorno con el cual puede devolverse una parte del producto de salida del reactor a la corriente de afluencia hacia el reactor. La otra parte del producto de salida del

reactor procedente del primer reactor se introduce en el segundo reactor R-a2 en el que asimismo se introduce agua. El producto de salida del reactor procedente del segundo reactor se introduce en el tercer reactor R-a3 en el que asimismo se alimenta agua. El producto de salida procedente del tercer reactor se transfiere a una columna de destilación K-b1 que está equipada con un condensador W-b2 para el producto de cabeza y un evaporador del sumidero W-b1. Una parte del producto de cabeza se devuelve como retorno a la columna. Como producto de cabeza se retira la corriente III que presenta hidrocarburos C₄ que no han reaccionado, y como producto del sumidero se obtiene el producto II, principalmente terc.-butanol procedente de la reacción del isobuteno con agua así como agua en exceso.

Fig. 4

En la Fig. 4 se representa esquemática una forma de realización posible de las etapas a) y b) del procedimiento, siendo la reacción del isobuteno en la etapa (a) la síntesis de alquil-terc.-butiléter (ATBE) (forma de realización 2). La mezcla técnica 1 es alimentada al primer reactor R-a1 de una cascada de dos reactores a la que se alimenta también alcohol. El reactor R-a1 presenta un conducto de retorno con el que se devuelve una parte del producto de salida del reactor a la corriente de afluencia hacia el reactor. La otra parte del producto de salida del reactor procedente del primer reactor se introduce en el segundo reactor R-a2. El producto de salida procedente del segundo reactor se transfiere a una columna de destilación K-b1, la cual está equipada con un condensador W-b2 para el producto de cabeza y un evaporador del sumidero W-b1. Una parte del producto de cabeza se devuelve como retorno a la columna. Como producto del sumidero se obtiene el producto II, principalmente terc.-butiléter procedente de la reacción del isobuteno con alcohol y eventualmente cantidades residuales de alcohol. Como producto de cabeza se retira la corriente D-b1 que presenta hidrocarburos que no han reaccionado y, eventualmente, todavía alcohol. Si la corriente contiene alcohol, lo cual es el caso, por ejemplo, cuando se emplea metanol y etanol, esta corriente se introduce desde abajo en una columna de extracción K-b2 en la que se alimenta en contracorriente un agente de extracción tal como, p. ej., agua a través de la entrada E-b1 que se encuentra en la parte superior, la cual es retirada a través de la salida E-b2 en el sumidero de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción la corriente procedente de los hidrocarburos III que no han reaccionado en la etapa (a).

Fig. 5

En la Fig. 5 se representa una posible forma de realización de las etapas c), d) y e). En una columna de destilación K-c1, la cual está equipada con un evaporador del sumidero W-c1 y en la parte superior con un primer condensador W-c2 y un decantador, se alimenta la corriente de hidrocarburos III procedente de la etapa b) y se separa en una fracción V (casi) exenta de isobuteno, que presenta 2-butenos y n-butanos, que es retirada en el sumidero de la columna y en una fracción IV que presenta isobuteno y 1-buteno y está casi exenta de n-butano y 2-butanos, que es separada eventualmente de una fase D-c1 acuosa en un decantador. La parte superior de la columna está equipada de modo que una parte puede ser devuelta como retorno a la columna. La fracción IV se transfiere al reactor R-d1 en el que, además, se alimenta alcohol, y en el que isobuteno contenido en la fracción IV se hace reaccionar para dar ATBE (etapa d)). El producto de salida procedente del reactor R-d1 se alimenta a una columna K-e1 que puede estar realizada como columna de destilación sencilla o, como se representa en este caso, como columna reactiva. La aportación del producto de salida procedente del reactor tiene lugar en la columna de destilación reactiva K-e1, preferiblemente por debajo del empaquetamiento reactivo. La columna K-e1 está equipada con un evaporador en el sumidero W-e1 y un condensador W-e2 para el producto de cabeza. Como producto del sumidero de la columna K-e1 se obtiene ATBE. El producto de cabeza D-e1 puede devolverse en parte como retorno a la columna. La otra parte se transfiere a la columna de extracción K-e2 en la que se alimenta en contracorriente un agente de extracción tal como, p. ej., agua a través de la entrada E-e1 que se encuentra en la parte superior, el cual es retirado a través de la salida E-e2 en el sumidero de la columna. En la parte superior de la columna se obtiene como producto de la extracción la corriente procedente de los hidrocarburos VIII que no han reaccionado en la etapa d) y, eventualmente, e).

Fig. 6

En la Fig. 6 está representada esquemáticamente una posible forma de realización de la etapa f) del procedimiento. La corriente de hidrocarburos VIII procedente de la etapa e) se alimenta a una columna de destilación K-f1. La columna K-f1 está equipada con un evaporador del sumidero W-f1 y un condensador W-f2 para el producto de cabeza. Como producto del sumidero de la columna K-f1 se obtiene 1-buteno S-f1. El producto de cabeza D-f1, del que eventualmente se separa agua en un decantador, puede ser devuelto en parte como retorno a la columna. La otra parte del producto de cabeza D-f1 se transfiere a la columna de destilación K-f2. También esta columna K-f2 está equipada con un evaporador del sumidero W-f3 y un condensador W-f4 para el producto de cabeza. Como producto del sumidero de la columna K-f2 se obtiene isobutano S-f2. El producto de cabeza D-f2, del que eventualmente se separa agua en un decantador, puede ser devuelto en parte como retorno a la columna. La otra

parte del producto de cabeza D-f2 que se compone predominantemente de compuestos de bajo punto de ebullición, puede ser aportado para un aprovechamiento ulterior o un aprovechamiento térmico.

El isobutano (corriente S-f2) obtenido en este tratamiento puede contener todavía porciones de componentes insaturados, principalmente 1-buteno. Éstos pueden ser hidrogenados en una hidrogenación dispuesta a continuación para dar los correspondientes alcanos. Esta hidrogenación tiene lugar según procedimientos conocidos de la técnica, preferiblemente en la fase líquida en un catalizador de paladio. Opcionalmente, esta hidrogenación puede tener lugar también antes de la columna K-f2; la corriente D-f1 se aporta en este caso primeramente para la hidrogenación (no representada en la Figura 6) y, a continuación, a la columna K-f2.

Fig. 7

En esta figura se representa la variante A de un procedimiento de una etapa calculada en el Ejemplo Comparativo. En el caso de esta variante, se llevan a cabo las etapas (a) y (b) en una conexión como la representada en la Fig. 4, estando presente un sistema de reactores R-a en lugar de los reactores R-a1 y R-a2. El producto III obtenido a partir de la columna de extracción K-b2 se transfiere a la columna de destilación K-c1 en la que se separan por la parte superior isobutano, isobuteno y 1-buteno. Como producto del sumidero S-c1 se obtiene una fracción V (casi) exenta de isobuteno y que presenta 2-butenos y n-butanos. El destilado VI de la columna K-c1 se transfiere directamente a otra columna K-f1 en la que se separa en un producto del sumidero con contenido en 1-buteno y en un producto de cabeza que presenta isobutano y/o compuestos de bajo punto de ebullición. Como producto del sumidero se obtiene una fracción rica en 1-buteno que, no obstante, contiene la mayor parte del isobuteno que no ha reaccionado en R-a.

Fig. 8

En esta figura se representa la variante B calculada en el Ejemplo Comparativo de un proceso de dos etapas. En el caso de esta variante, las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en una conexión como la representada en la Fig. 3, estando presente un reactor R-a1 en lugar de los reactores R-a1, R-a2 y R-a3. El destilado de D-b1 obtenido a partir de la columna K-b1 se introduce directamente en un segundo reactor R-b2 en el que el isobuteno restante presente en el destilado D-b1 se hace reaccionar con el alcohol asimismo presente. El producto de reacción procedente del reactor R-b2 se introduce en una columna K-b3 en la que el éter formado en R-b2 se separa de la corriente de hidrocarburos C₄ D-b3 restante como producto del sumidero VII. El tratamiento ulterior del destilado D-b3 tiene lugar como se representa en la Fig. 7 para el destilado D-b1.

Fig. 9

Para una mejor comparación de la conexión conforme a la forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, tal como se empleó en el Ejemplo, con las variantes comparativas conforme a las Figs. 7 y 8, en la Fig. 9 se representa esquemáticamente una conexión en la que se lleva a cabo una etapa de eterificación tanto en la etapa (a) como en la etapa (d). Las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en una conexión representada en la Fig. 4, estando presente un sistema de reactores R-a en lugar de los reactores R-a1 y R-a2. Las etapas (c), (d) y (e) se llevan a cabo tal como se describe en la Fig. 5. El producto VIII, que se obtiene a partir de la columna de extracción K-e2, se transfiere a una columna de destilación K-f1 en la que se separa en un producto del sumidero con contenido en 1-buteno y en un producto de cabeza 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 ejemplo se llevan a cabo con el programa de simulación ASPEN Plus. Con el fin de crear datos transparentes y reproducibles, solamente se emplearon datos de sustancias accesibles. Se renunció a propósito al empleo de tandas cinéticas. Además, en el caso de todas las variantes se renunció al empleo de una destilación reactiva. Mediante estas simplificaciones resulta fácilmente posible para el experto comprobar los cálculos. Los métodos empleados no poseen ciertamente una precisión suficiente 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.

Los reactores y las columnas de MTBE se calcularon con el método Property "UNIFAC-DMD". Para el cálculo de las columnas de C₄ se empleó una ecuación de estado con el método Property "Peng-Robinson". Se tomaron las

siguientes suposiciones:

- Todos los reactores alcanzaron a 50°C el equilibrio completo calculado con UNIFAC.
- Las columnas se calcularon con una relación de retorno de 0,8.
- En las columnas de MTBE se separó por la parte superior un azeótropo de C₄/metanol. El MeOH se separó por lavado con agua en extractores que se modelaron como simples disociadores de componentes.
- La mezcla de MeOH-agua obtenida a partir de los extractores se elaboró por destilación en otra columna K-MeOH que no se representó en los diagramas. Ambos productos de K-MeOH se hicieron recircular en el proceso.

Los ejemplos calculados se basaron en una mezcla de materias primas a base de materias primas C₄ típicas obtenibles en el mercado. La corriente de materias primas de 10 t/h contenía 28% en masa de isobuteno y 35% en masa de 1-buteno. A partir de esta corriente debía separarse químicamente el isobuteno mediante síntesis de MTBE y debía prepararse una cantidad de 1-buteno de 3 t/h con una pureza mayor que 99,6%. Esto correspondía a un rendimiento en 1-buteno de aprox. 85%. En el producto de 1-buteno deberían estar presentes como máximo 2000 ppm de isobuteno. En la Tabla 2 se compara la composición de la corriente de materias primas C₄ de la especificación de 1-buteno pretendida. La cantidad de metanol empleada en los ejemplos ascendió a 1900 kg/h (exceso de aprox. 19%).

Tabla 2: Composición de la corriente de materia prima de C₄ y especificación deseada del 1-buteno (datos % son % en masa)

Componente	Alimentación de C ₄		1-buteno	
	[kg/h]	[%]	[kg/h]	[%]
Isobutano	500	5,0	3	0,1
1-buteno	3500	35,0	2990	99,7
cis-2-buteno	1400	14,0		0,0
trans-2-buteno	800	8,0		0,0
Isobuteno	2800	28,0	6	0,2
n-butano	1000	10,0	1	0,0
Suma	10000	100	3000	100

Seguidamente se calcularon tres variantes del procedimiento bien adecuadas de manera distinta para la resolución de la misión establecida.

La variante A más sencilla era un proceso de una etapa que debía servir como medida comparativa. Según la Fig. 7, metanol e isobuteno se hicieron reaccionar en una etapa de reacción R-a hasta el equilibrio. En la etapa de destilación K-b1 se separó MTBE (II) como producto del sumidero. La columna tenía 50 platos teóricos y se hizo funcionar a una relación de retorno de 0,8. El destilado de esta columna era un azeótropo de C₄/MeOH a partir del cual se pudo separar por lavado el MeOH, p. ej., con agua en una columna de extracción K-b2. El refinado de la columna de extracción K-b2, se aportó a una columna C₄ análogamente a K-c1 en la Fig. 5 en la que se separaron isobutano, isobuteno y 1-buteno por la parte superior. El destilado IV de K-c1 se condujo directamente a otra columna K-f1 según la Fig. 6 en la que presumiblemente se separó por la parte superior isobutano. Como producto del sumidero se obtuvo una fracción rica en 1-buteno que contenía la mayor parte del isobuteno que no había reaccionado en R-a.

El 1-buteno representado con la variante A contenía 1,9% en masa de isobuteno, véase la Tabla 3, y por consiguiente, no alcanzó la cifra objetivo de 2000 ppm. Son necesarias otras medidas para aumentar la conversión.

Otra mejora del proceso se examinó como variante B y se representa en la Fig. 8. Con el fin de continuar impulsando el equilibrio en la dirección de MTBE, a continuación de la columna K-b1 se conectó otro reactor R-b2 que hizo reaccionar el isobuteno restante con el MeOH separado por la parte superior en K-b1 como azeótropo de D-b1. El MTBE formado se separó en otra destilación K-b3 de C₄/MTBE. En este caso, toda la corriente C₄ hubo de destilarse una segunda vez por la parte superior. La demanda energética de K-b3 era, por lo tanto, casi igual que la de K-b1. A continuación, la extracción K-b2 y la destilación de 1-buteno K-c1 y K-f1 se realizaron como en la variante A. El producto de 1-buteno alcanzó entonces la especificación de producto exigida, con menos de 500 ppm de isobuteno. No obstante, la demanda energética total de la instalación es aproximadamente un 12% superior con respecto a la variante A (véase la Tabla 4).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, variante C según la Fig. 9 se conectó una segunda etapa de reacción, de destilación y extracción R-d, K-e1 y K-e2 entre las dos columnas C₄ K-c1 y K-f1. Esto tenía la ventaja de que la mayor parte de la alimentación III de K-c1 precipita como producto del sumidero V y sólo una parte de la

corriente C₄ se destiló una segunda vez, la cual debía ser elaborada en K-f1 para formar 1-buteno puro. En el presente caso, la demanda energética de K-b2 en la variante B era más del doble a la demanda energética de K-e1 en la variante C. Lo desventajoso de la variante C era que hubo de construirse una segunda columna de extracción K-e2. Dado que el caudal a través de R-d1, K-e1 y K-e2 es, sin embargo, menor que la mitad del caudal a través de K-b3 en el caso de la variante B, los costes de inversión totales se redujeron de manera correspondiente. La cantidad de isobuteno en el producto de 1-buteno se encontraba en el ejemplo calculado asimismo en menos de 500 ppm.

La Tabla 3 muestra las conversiones alcanzadas de las tres variantes. Mientras que la variante A fracasó claramente en la calidad exigida del producto de 1-buteno, en los dos procedimientos B y C de dos etapas se calculó un producto conforme a las especificaciones. La conversión en isobuteno incrementada se alcanzó en el caso de las dos variantes mediante separación destilativa del producto de reacción MTBE antes de una segunda etapa de reacción y, con ello, mediante un empleo energético incrementado. Mediante la disposición de acuerdo con la invención de la segunda etapa de reacción en la variante C entre las dos columnas de C₄ K-c1 y K-f1, la cantidad de la corriente a destilar adicionalmente se redujo, sin embargo, a menos de la mitad. Esto conduce a claros ahorros en el caso de la demanda energética y de la inversión.

Tabla 3: Conversiones y calidades de 1-buteno de las tres variantes

	Variante A, una etapa	Variante B, dos etapas	Variante C, dos etapas
Isobuteno en la alimentación [kg/h]	2800	2800	2800
Isobuteno después de la etapa 1 [kg/h]	65,6	65,6	65,6
Conversión etapa 1 [%]	97,7	97,7	97,7
Isobuteno después de la etapa 2 [kg/h]	0,0	0,9	0,9
Conversión etapa 2 [%]	0,0	98,6	98,6
Conversión total [%]	97,7	99,97	99,97
Isobuteno en el 1-buteno [ppm]	19130	< 500	< 500
Pureza de 1-buteno [%]	97,8	99,7	99,7

En la Tabla 4 están recopiladas las cifras de la demanda energética calculadas de las tres variantes. En todas las conexiones, la demanda energética de las columnas K-b1, K-c1 y K-f1 es casi idéntica. La variante A tenía ciertamente la demanda energética total más baja, la especificación de producto sin embargo fracasó. En el caso de la variante B hubo de destilarse por la parte superior en la parte de MTBE la cantidad doble de C₄, por lo tanto su demanda energética era un 12% mayor que en el caso de la variante A. Frente a ello, la variante C mostró un camino para alcanzar la conversión exigida en una demanda energética incrementada sólo aproximadamente un 6%.

Tabla 4: Demanda energética de las tres variantes

	Variante A, una etapa	Variante B, dos etapas	Variante C, dos etapas
Q K-b1 [kW]	1353	1353	1353
Q K-b3 [kW]	254	233	328
Q K-c1 [kW]	3530	3493	3530
Q K-b2 [kW]		1333	620
Q K-e1 [kW]			
Q K-f1 [kW]	3741	3672	3669
Q MTBE [kW]	1608	2919	2300
Q total [kW]	8878	10084	9498
Aumento de consumo ΔQ MTBE [%]	0	81,6	43,1
Aumento de consumo ΔQ total [%]	0	12,0	6,5

Las designaciones en las figuras Fig. 1 a Fig. 9 tienen los siguientes significados:

- (a) reacción parcial de isobuteno para dar los productos II
- (b) separación de hidrocarburos C₄ III
- (c) separación por destilación de III en IV y V
- (d) eterificación de isobuteno con alcohol VI
- (e) separación de t-butiléter VII
- (f) separación de 1-buteno

	I	mezcla técnica de hidrocarburos C ₄
	II	productos de la reacción de isobuteno
	III	hidrocarburos C ₄ remanentes
	IV	fracción con contenido en 1-buteno e isobuteno
5	V	fracción exenta de isobuteno, que presenta 2-butenos y n-butanos
	VI	alcohol
	VII	alquil-terc.-butiléter
	VIII	hidrocarburos C ₄ de la etapa e)
10	D-b1	destilado de K-b1
	D-b3	destilado de K-b3
	D-c1	fase acuosa que precipita en la condensación en la parte superior de Kc-1
	D-e1	producto de cabeza de K-e1
	D-f1	destilado de K-f1, fase orgánica
15	D-f2	compuestos de bajo punto de ebullición
	E-b1	entrada de agentes de extracción
	E-b2	salida de agentes de extracción
	E-e1	entrada de agentes de extracción
	E-e2	salida de agentes de extracción
20	K-b1	destilación
	K-b2	columna de extracción
	K-b3	destilación
	K-c1	columna para la separación de los hidrocarburos C ₄
	K-e1	columna para la separación del éter
25	K-e2	columna de extracción
	K-f1	columna para la separación de 1-buteno
	K-f2	columna para la separación de isobutano
	R-a	reactor
	R-a1	reactor
30	R-a2	reactor
	R-a3	reactor
	R-b2	eterificación en el reactor (Ejemplo Comparativo)
	R-d1	eterificación en el reactor
	S-f1	1-buteno
35	S-f2	isobutano
	W-b1	evaporador del sumidero
	W-b2	condensador
	W-b3	evaporador del sumidero
	W-b4	condensador
40	W-c1	evaporador del sumidero
	W-c2	condensador
	W-e1	evaporador del sumidero
	W-e2	condensador
	W-f1	evaporador del sumidero
45	W-f2	condensador
	W-f3	evaporador del sumidero
	W-f4	condensador

50

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de 1-buteno a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos C₄ I, los cuales contienen al menos 1-buteno, isobuteno, n-butano y 2-butenos, caracterizado por las etapas de procedimiento
 - 5 a) reacción de partes del isobuteno contenido en la mezcla técnica para dar productos II que ebullen a presión normal a más de 30°C,
 - b) separación de los hidrocarburos C₄ III que no han reaccionado del producto de salida de la etapa a) mediante procesos de separación térmicos,
 - 10 c) separación por destilación de los hidrocarburos C₄ III en una fracción IV que contiene al menos 1-buteno e isobuteno y en una fracción V casi exenta de isobuteno y que contiene al menos 2-butenos y n-butano,
 - d) reacción del isobuteno contenido en la fracción IV con un alcohol VI en presencia de catalizadores de carácter ácido para dar terc.-butiléteres VII,
 - e) separación de los hidrocarburos C₄ VIII que no han reaccionado del producto de salida de la etapa d) y
 - 15 f) separación por destilación del 1-buteno a partir de los hidrocarburos C₄ VIII obtenidos en e).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la eterificación en la etapa d), catalizada en condiciones ácidas, se lleva a cabo de manera que al menos una etapa de reacción se lleva a cabo como destilación reactiva.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la eterificación en la etapa d), catalizada en condiciones ácidas, se lleva a cabo en al menos dos etapas de reacción, llevándose a cabo al menos la última etapa de reacción como destilación reactiva.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en la etapa d) como alcohol se emplea metano o etanol en la eterificación.
- 25 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que en la etapa e) cantidades residuales de alcohol en los hidrocarburos C₄ se separan por lavado con agua en una etapa de extracción.
- 30 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que hidrocarburos varias veces insaturados, contenidos en las corrientes de hidrocarburos C₄, se hidrogenan catalíticamente en una etapa de purificación adicional, la cual se antepone a una o varias de las etapas a), b), c) o d) del procedimiento.
- 35 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que 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 de CO.
- 40 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la conversión del isobuteno en la etapa a) del procedimiento es superior a 70%.
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la reacción del isobuteno en la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo con agua o alcohol como participante de la reacción y la conversión en isobuteno es superior a 75%.
- 45 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en la etapa a) el isobuteno se hace reaccionar bajo catálisis en condiciones ácidas con alcoholes para dar alquil-terc.-butiléteres (ATBE) o con agua para dar alcohol butílico terciario (TBA).
- 50 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que en la reacción de isobuteno con agua o alcohol como catalizador de carácter ácido se emplea una resina de intercambio iónico.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que como alcohol se emplea metanol o etanol.
- 55 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que cuando en la etapa a) se hizo reaccionar isobuteno con alcohol, en la etapa b) se separan por destilación, en una primera etapa, del producto II hidrocarburos C₄ junto con cantidades residuales de alcohol, y en una segunda etapa el alcohol se separa por extracción de los hidrocarburos C₄ III.
- 60 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que en la etapa a) y en la etapa d) se emplea el mismo alcohol.

- 5 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que los terc.-butiléteres VIII obtenidos en la etapa e) del procedimiento en la separación de los hidrocarburos C₄ VIII son devueltos, junto con alcohol en exceso, en su totalidad o en parte a la etapa a) y/o b).
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que cuando en la etapa a) se hizo reaccionar isobuteno con agua, en la etapa b) los hidrocarburos C₄ se separan por destilación de los productos II.
- 10 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que cuando en la etapa a) se hizo reaccionar isobuteno con agua, en la etapa b) los hidrocarburos C₄ se separan con algo de agua de la mezcla de TBA/agua.
- 18.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en la etapa a) el isobuteno se hace reaccionar para dar diisobuteno.
- 15 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que la reacción en la etapa a) tiene lugar bajo catálisis ácida.
- 20.- Procedimiento según la reivindicación 18 ó 19, caracterizado por que la reacción en la etapa a) tiene lugar en presencia de un intercambiador de cationes.
- 20 21.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado por que se emplea un intercambiador de cationes, cuyos átomos de hidrógeno ácidos se intercambiaron en parte por iones de metales de los Grupos 1º a 12º del Sistema Periódico.
- 25 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que 1 a 70% de los átomos de hidrógeno ácidos del intercambiador de iones utilizado en la etapa a) están intercambiados por iones de metales.
- 23.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 18 a 22, caracterizado por que en la etapa b) los hidrocarburos C₄ III se separan por destilación de los productos II.
- 30 24.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en la etapa a) el isobuteno se hace reaccionar con formaldehído para dar 4,4-dimetil-1,3-dioxano o 3-metil-3-buten-1-ol.
- 35 25.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado por que se obtiene 1-butenol con un contenido en isobuteno menor que 5000 ppmp.

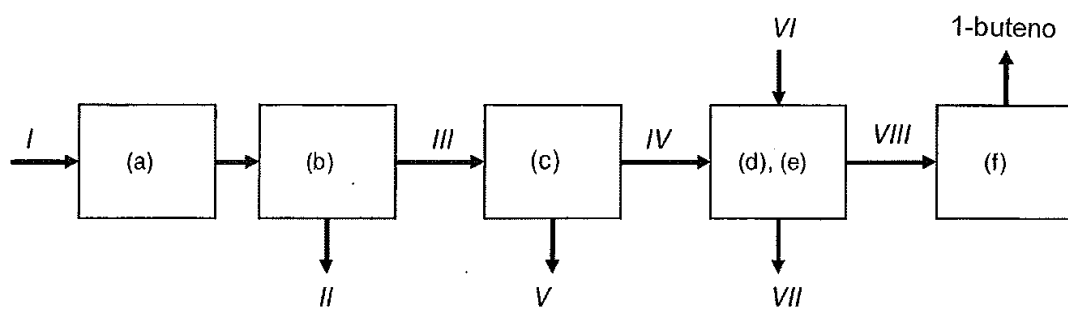


Fig. 1

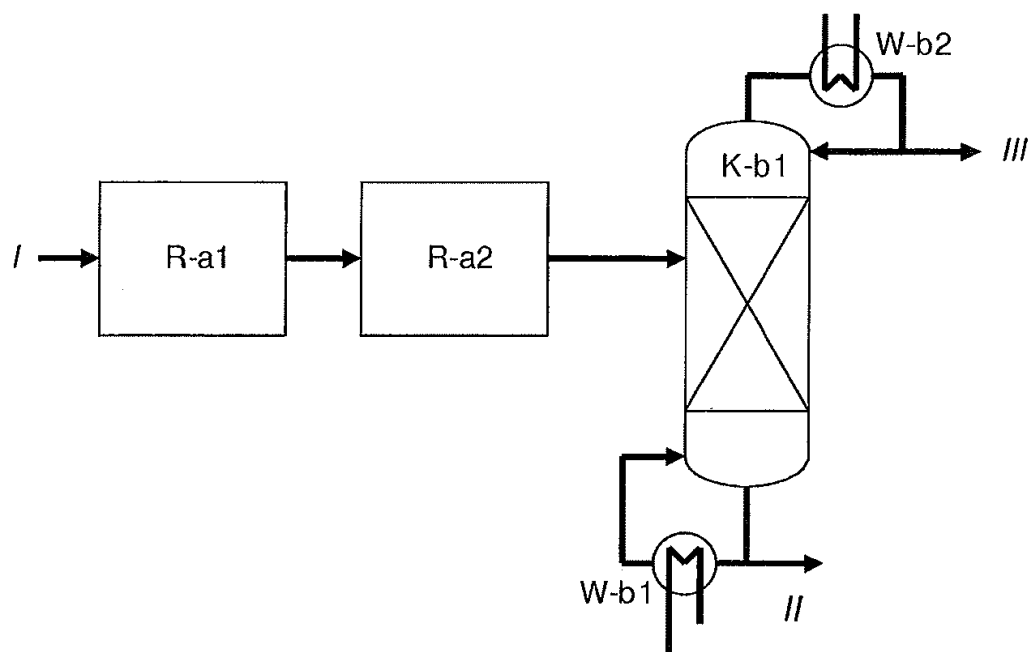


Fig. 2

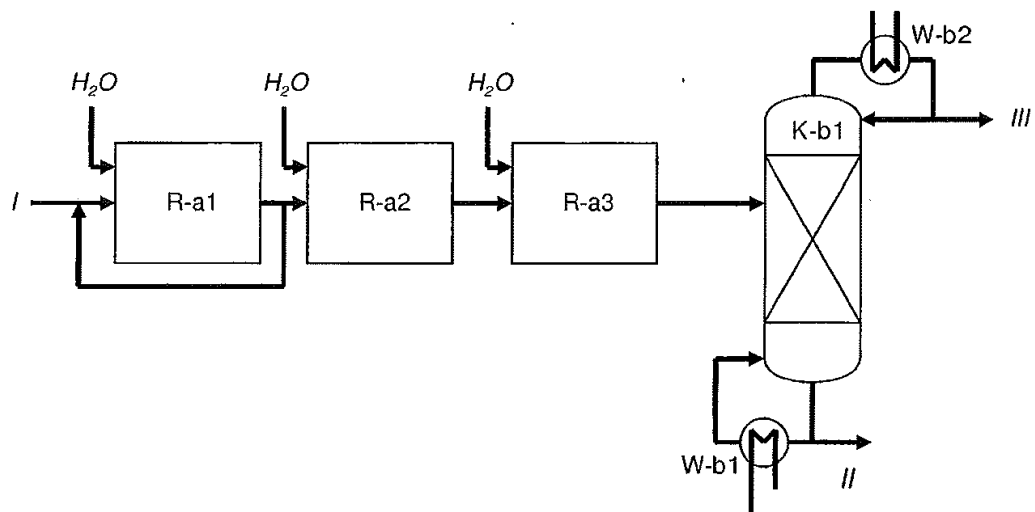


Fig. 3

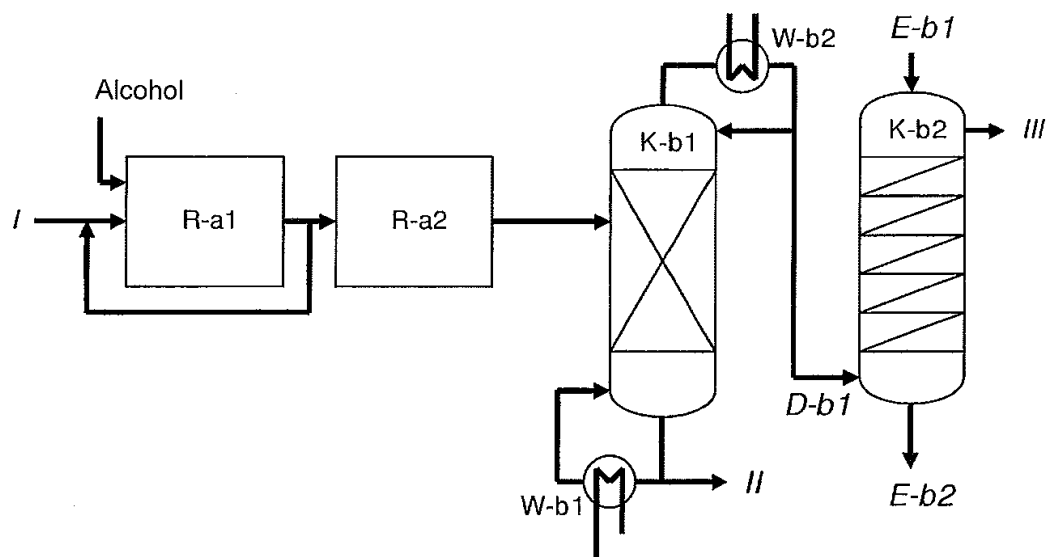


Fig. 4

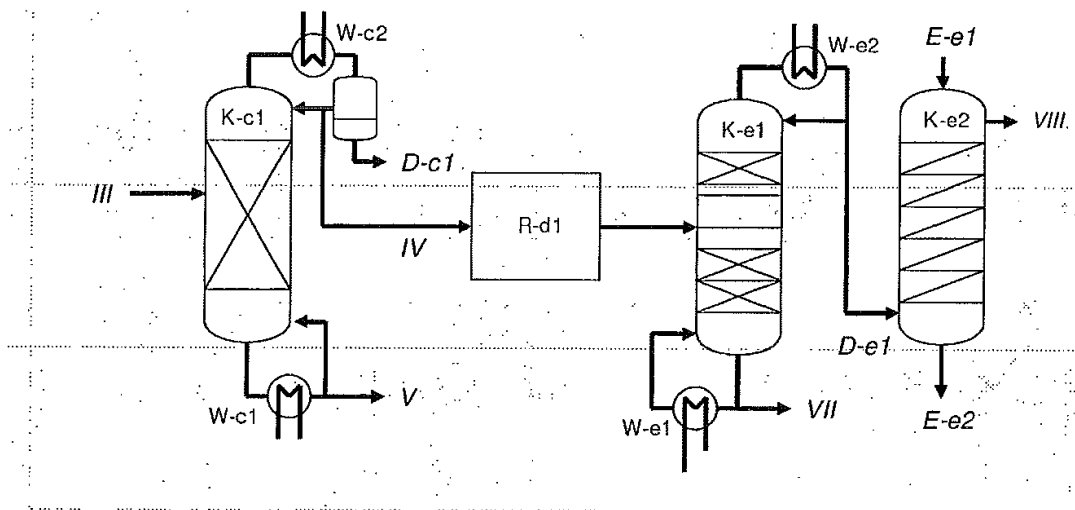


Fig. 5

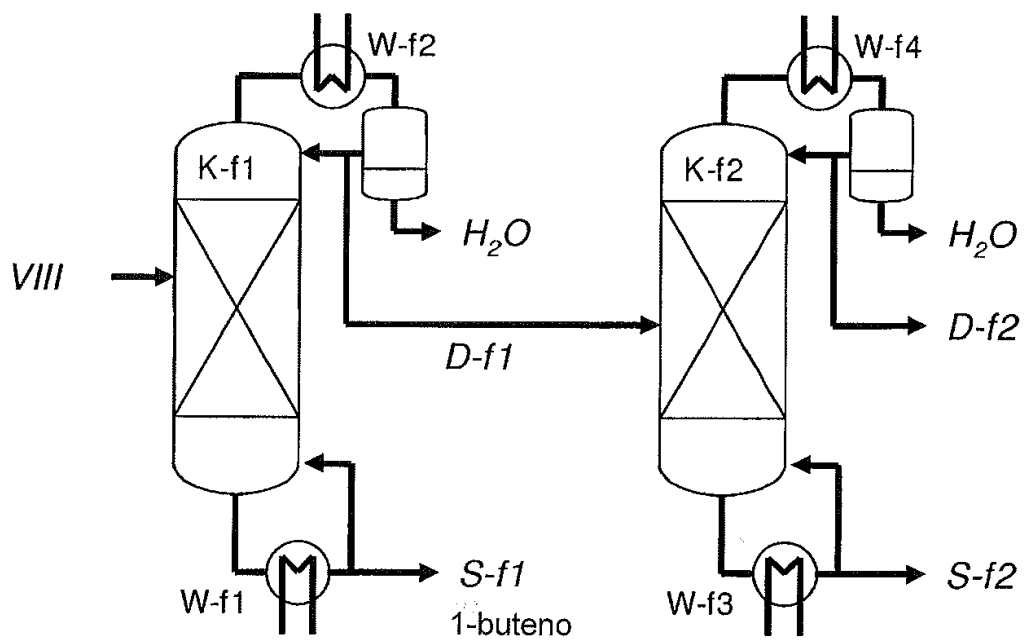


Fig. 6

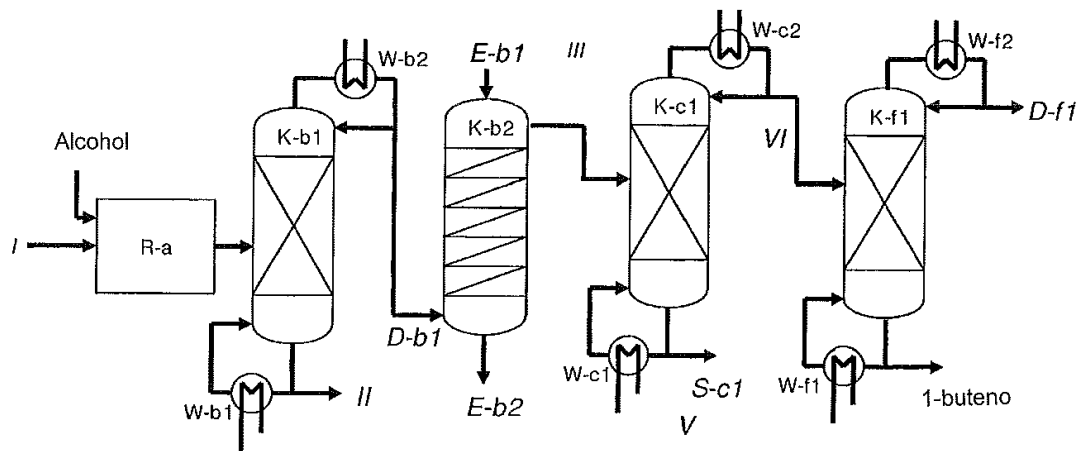


Fig. 7

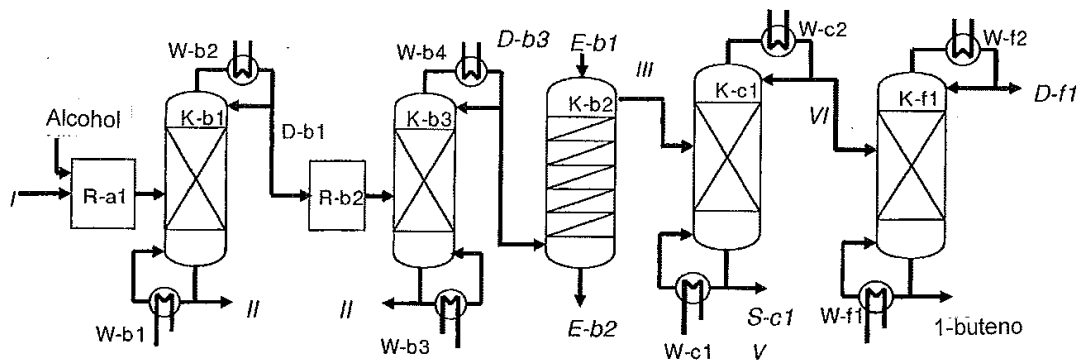


Fig. 8

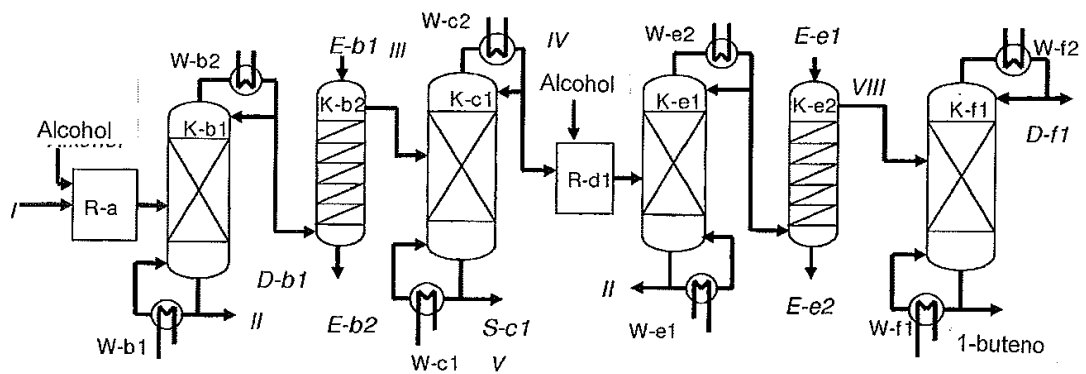


Fig. 9