

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 668**

51 Int. Cl.:

C07C 29/04 (2006.01)

C07C 31/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2005 E 05103618 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 1616848**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de terc.-butanol a partir de unas mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno**

30 Prioridad:

26.06.2004 DE 102004030943

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

23.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANTIAGO FERNANDEZ, SILVIA;
SAUER, JÖRG DR.;
STOCHNIOL, GUIDO DR.;
MASCHMEYER, DIETRICH DR.;
BÜSCHKEN, WILFRIED DR. y
WIESE, KLAUS-DIETHER DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 456 668 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de terc.-butanol a partir de unas mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de terc.-butanol mediante una reacción por adición de agua con isobuteno en presencia de un intercambiador de iones de carácter ácido en una cascada de reactores, en donde por lo menos en un reactor se conducen de una manera alternante unas mezclas con diferentes contenidos de terc.-butanol y de agua.

10 El terc.-butanol (TBA) es un producto importante, preparado a gran escala técnica, y se utiliza como un disolvente y como un producto intermedio para la preparación del éster metílico de ácido metacrílico. Él constituye un compuesto precursor para la preparación de ciertos peróxidos, tales como unos peroxicetales, unos perésteres o unos peróxidos de dialquilo, con por lo menos un grupo butilo terciario. Estos compuestos se emplean como agentes de oxidación y como agentes iniciadores para reacciones catalizadas por radicales, tales como, por ejemplo, la polimerización de olefinas o la reticulación de materiales sintéticos. Como una etapa intermedia, el terc.-butanol sirve para la obtención y recuperación del isobuteno puro a partir de mezclas de isobutenos. Además de esto, él es un reactivo para la introducción de grupos butilo terciario. Sus sales de metales alcalinos son unas bases fuertes, que encuentran utilización en muchas síntesis.

20 El butanol terciario se puede obtener mediante una reacción por adición de agua con isobuteno, catalizada en condiciones ácidas. Unas mezclas técnicas de isobuteno contienen frecuentemente también otras olefinas, tales como p.ej. 2-butenos. Si se emplean estos eductos (productos de partida), entonces unos procedimientos técnicos usan unas condiciones, en las que se hidrata casi exclusivamente el isobuteno, pero no las otras olefinas, y se reprimen casi totalmente unas reacciones secundarias, tales como las de homo- o heterooligomerización de las olefinas. Tales procesos trabajan habitualmente en la fase líquida y pueden ser subdivididos en dos grupos: a) unos procedimientos, en los que la conversión química se efectúa en una solución de un catalizador que contiene agua y b) unos procesos catalíticos heterogéneos, en los que se emplean unos catalizadores sólidos, insolubles en la fase de reacción.

30 La hidratación de isobuteno para dar terc.-butanol con ayuda de unos catalizadores sólidos de carácter ácido, que no son solubles ni en los eductos ni en los productos, tiene la ventaja de que la mezcla de reacción está exenta de ácidos y se puede tratar sin pérdidas mediante un desdoblamiento de retorno o mediante otras reacciones secundarias para dar el terc.-butanol. La reacción transcurre junto a la superficie del catalizador. Para que tenga lugar una reacción, ambos partícipes en la reacción tienen que estar presentes al mismo tiempo junto al sitio activo del catalizador. Esto es dificultado por el hecho de que el agua y el isobuteno, o respectivamente una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, no son miscibles entre sí. Con el fin de obtener unos grados de conversión aceptables, se utilizan unos disolventes, que hacen posible obtener una mezcla homogénea a base de agua y de una mezcla de partida con isobuteno.

40 En el documento de solicitud de patente alemana DE 30 31 702 A1, el metanol se describe para esta finalidad como disolvente tanto para el agua como también para el isobuteno o respectivamente para una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno. Como productos se obtienen uno junto a otro terc.-butanol y metil-terc.-butil-éter.

45 En el documento de solicitud de patente europea EP 0 010 993 A1 se emplean unos ácidos carboxílicos alifáticos con 1 hasta 6 átomos de C como disolventes para ambos eductos. En este caso, como productos secundarios resultan los ésteres butílicos terciarios de estos ácidos. Éstos tienen que ser hidrolizados para dar el terc.-butanol y unos ácidos carboxílicos.

50 En el documento DE 30 31 702 A1 se emplean unos sulfolanos y en el documento de patente de los EE.UU. US 4.327.231 se emplean unos alcoholes plurivalentes del tipo neo, tales como por ejemplo el neopentil-glicol. Estos disolventes tienen que ser separados con respecto del terc.-butanol. Además de esto, existe el peligro de que el disolvente utilizado se descomponga en el funcionamiento permanente de una tal instalación.

55 Con el fin de evitar estas desventajas, en algunos procedimientos se emplea el producto diana, TBA, como un agente solubilizante. Tales procedimientos se han descrito, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente internacional WO 99/33775 y en el documento DE 30 25 262 o DE 102 59 413.9. En estos casos, una mezcla a base de una fracción de hidrocarburos que contiene isobuteno, TBA y agua, se convierte químicamente en una cascada de reactores, en presencia de unos catalizadores de carácter ácido, dispuestos en el lecho sólido. El primer reactor se hace funcionar en la mayoría de los casos en un modo de funcionamiento de bucle y los otros se hacen funcionar en paso directo. Delante de cada otro reactor se puede añadir dosificadamente agua de reacción. La fracción de descarga del último reactor se separa por destilación en una mezcla de hidrocarburos con el isobuteno que no ha reaccionado y el TBA en bruto. Una parte del TBA en bruto se conduce de retorno al primer reactor. La otra parte se puede aprovechar como tal o se puede elaborar para dar TBA y/o un azeótropo de TBA y agua.

65

En el caso de este procedimiento, de un reactor a otro, a causa del progreso de la reacción, aumenta el contenido de TBA y disminuye el contenido de isobuteno. La composición de la mezcla de reacción se aproxima, en este caso, con una velocidad decreciente al equilibrio termodinámico entre agua, isobuteno y TBA, de tal manera que no se puede alcanzar ningún grado de conversión completo. En este contexto, en el caso de unos largos períodos de tiempo de reacción, se pueden conseguir unos grados de conversión de aproximadamente 93 % en peso. Sin embargo, si se desea un más alto rendimiento de espacio-tiempo, es conveniente restringir el grado de conversión. Por ejemplo, puede ser ventajoso, partiendo de unas corrientes técnicas de isobuteno, por ejemplo del material refinado I, restringir el grado de conversión a 80 hasta 85 %.

En la solicitud de patente DE 103 38 581 no divulgada todavía, se describe la preparación de terc.-butanol mediante una reacción con agua de unas mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, en presencia de unos catalizadores sólidos de carácter ácido en más reactores, separándose una parte del TBA que está presente en la mezcla de reacción, delante del último reactor, para aumentar el grado de conversión. A pesar de este mejoramiento, el grado de conversión total del isobuteno, en el caso de aproximadamente el mismo rendimiento de espacio-tiempo, aumenta solamente en un 5 hasta 10 % a aproximadamente 90 %.

En la solicitud de patente DE 102 60 991 no divulgada todavía, se describe un procedimiento para la preparación de TBA, en cuyo caso se emplea una destilación reactiva relativamente costosa y en el que, con una conversión casi completa del isobuteno, a partir de isobuteno se forman también unos compuestos que hierven a altas temperaturas.

El documento de patente europea EP 1 508 558 describe un procedimiento para la preparación de terc.-butanol (TBA) mediante una reacción con agua de unas mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, en presencia de unos catalizadores de carácter ácido en más reactores, realizándose que para el aumento del grado de conversión, delante del último reactor se separa una parte del TBA, que está presente en la mezcla de reacción.

En el documento EP 1 431 264 se describe un procedimiento para la preparación de terc.-butanol mediante una reacción por adición de agua con isobuteno, en presencia de un intercambiador de iones de carácter más ácido.

Puesto que los procedimientos conocidos, que utilizan como catalizador unas sustancias sólidas, de carácter ácido e insolubles en el medio de reacción, ofrecen ciertamente un tratamiento sencillo, pero no son satisfactorios en lo que respecta al rendimiento de espacio-tiempo y/o al rendimiento y/o a la selectividad, la misión del presente invento consistió en poner a disposición un procedimiento, que se distinga por un alto rendimiento de espacio-tiempo y una alta selectividad al mismo tiempo que un alto grado de conversión del isobuteno.

Sorprendentemente, se encontró que se puede conseguir un alto rendimiento de espacio-tiempo en un reactor llenado con sustancias sólidas de carácter ácido en el caso de la reacción de isobuteno con agua para dar butanol, al mismo tiempo que una buena selectividad, cuando el reactor es cargado de una manera alternante con una mezcla a base de una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, TBA y agua, y con una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, que es más pobre en agua y TBA.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de terc.-butanol (TBA) mediante una reacción con agua de una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido en una cascada de reactores (que tiene por lo menos dos o más reactores conectados en serie), el cual está caracterizado por que por lo menos un reactor se carga de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, teniendo una de las mezclas tanto un contenido de terc.-butanol como también un contenido de agua más altos que los de la otra mezcla.

Además de ello, es un objeto del presente invento una mezcla que contiene terc.-butanol, que es obtenible mediante el procedimiento conforme al invento, en particular mediante un procedimiento conforme al invento tal como se reivindica en las reivindicaciones.

La reactividad de una resina intercambiadora de iones de carácter ácido en el caso de la conversión química de una olefina depende, entre otros factores, del tamaño de su envoltura de hidrato. Una resina intercambiadora de iones, seca o casi seca, es altamente reactiva, pero poco selectiva. Ella cataliza no solamente la reacción por adición de agua con isobuteno para dar TBA, sino también la oligomerización de isobuteno y de otras olefinas presentes en la mezcla de reacción, así como la conversión química de los butenos lineales en 2-butanol. Por el contrario, una resina intercambiadora de iones de carácter ácido, saturada con agua, es tan poco reactiva que ella casi no cataliza nada en absoluto la reacción por adición de agua con isobuteno. El tamaño de la envoltura de hidrato, y por consiguiente la actividad catalítica de la resina intercambiadora de iones, dependen, entre otros factores, del contenido de agua en el medio que circula a su alrededor. Por lo tanto, la reacción con agua de unas mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, se lleva a cabo en determinados intervalos de concentraciones. Por ejemplo, en el documento DE 102 59 413.9 se expone que es especialmente ventajoso convertir químicamente una mezcla, que se compone de una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, TBA y agua, en TBA, cuando la mezcla de tres componentes contiene de 30 a 80 % de la cantidad máxima de agua que es posible debido a la solubilidad del agua en la mezcla de TBA y en la mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno.

Por lo tanto fue muy sorprendente el hecho de que se consiga un alto grado de conversión en el caso de un funcionamiento de una manera alternante de un reactor con dos diferentes mezclas de sustancias de partida, teniendo por lo menos una de las mezclas de sustancias de partida una composición situada fuera del intervalo óptimo indicado en el estado de la técnica. Fue completamente sorprendente el hecho de que, a pesar de la alimentación de una mezcla de hidrocarburos pobre en agua y TBA o respectivamente exenta prácticamente de agua y TBA, no se pudo comprobar ninguna disminución de la selectividad de la formación de TBA (considerado en total a lo largo de ambos estados de funcionamiento).

En los procedimientos técnicos conocidos para la preparación de TBA, debido al progreso de la reacción en la mezcla de reacción de un reactor a otro, disminuye la concentración de isobuteno y aumenta la concentración de TBA. Con una velocidad decreciente de un reactor a otro, la composición de la mezcla de reacción se aproxima al equilibrio termodinámico entre isobuteno, agua y TBA.

Con el fin de aumentar el grado de conversión del isobuteno en TBA, en el procedimiento conforme al invento, a partir de la mezcla de reacción que abandona el último reactor se separa la fracción de hidrocarburos con el isobuteno que no ha reaccionado y esta fracción se conduce de retorno total o parcialmente a por lo menos un reactor, que es de manera preferida el último, con la condición de que este reactor ha de ser cargado de una manera alternante con la mezcla de reacción del reactor precedente y eventualmente con una cantidad adicional de agua o con la mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, que se ha devuelto, como la mezcla de eductos. Puesto que la corriente conducida de retorno, que contiene isobuteno, no contiene prácticamente nada de TBA, ella se encuentra alejada del equilibrio entre TBA, isobuteno y agua. Por lo tanto, una gran parte del isobuteno puede ser convertida químicamente en TBA. Como agua de reacción sirve una parte de la envoltura de hidrato del catalizador de carácter ácido. Por consiguiente, mediante la conversión química de la fracción de hidrocarburos que contiene isobuteno, el catalizador es deshidratado parcialmente, con lo que aumenta su actividad. Después de una conmutación y una carga del reactor con una mezcla a base de agua y con la fracción de descarga de la reacción del reactor anterior, la velocidad de reacción para la reacción del isobuteno con agua para dar TBA es en principio mayor y disminuye hasta el valor usual como consecuencia de la absorción de agua por el catalizador. Promediado a lo largo de ambos estados de funcionamiento, para este reactor, resulta un rendimiento de espacio-tiempo más alto que en el caso del modo de funcionamiento habitual.

La ventaja del presente invento reside en el hecho de que, con una selectividad invariable, aumenta el grado de conversión de isobuteno y, por consiguiente, el rendimiento de TBA.

Seguidamente, se va a describir a modo de ejemplo el procedimiento conforme al invento, sin que el invento, cuyo ámbito de protección se establece a partir de las reivindicaciones y de la descripción, deba de ser restringido a esto. También las propias reivindicaciones pertenecen al contenido de divulgación del presente invento. Si en el subsiguiente texto se indican unos ámbitos o respectivamente unos ámbitos preferidos, entonces todos los ámbitos parciales que están situados dentro de estos ámbitos y que son posibles en teoría, pertenecen al contenido de divulgación del presente invento, sin que éstos hayan sido mencionados explícitamente por motivos de una mayor claridad.

El procedimiento conforme al invento para la preparación de TBA se basa en los procedimientos descritos dentro del estado de la técnica, p.ej. en los documentos WO 99/33775, DE 30 25 262 o DE 102 59 413 para la preparación de TBA, siendo cargado, en el procedimiento conforme al invento, por lo menos un reactor de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, las cuales tienen diferentes contenidos de agua y de TBA. Los parámetros de procedimiento, mencionados en el indicado estado de la técnica, para la preparación de TBA son por lo tanto también, sin ninguna mención explícita, una parte componente de la presente descripción.

El procedimiento conforme al invento para la preparación de terc.-butanol (TBA) mediante una reacción con agua de una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido en una cascada de reactores, que tiene por lo menos dos reactores, se distingue por el hecho de que por lo menos un reactor es cargado de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, teniendo una de las mezclas (I) tanto un contenido de terc.-butanol como también un contenido de agua que son más altos que los de la otra mezcla (II). De manera preferida, el reactor, que es cargado de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, teniendo una de las mezclas tanto un contenido de terc.-butanol como también un contenido de agua que son más altos que los de la otra mezcla, es el último reactor de la cascada de reactores o una última unidad de reactores a base de dos o más reactores conectados en paralelo de la cascada de reactores.

En el primer reactor de la cascada de reactores se conduce de manera preferida una mezcla de hidrocarburos, que tiene un contenido de isobuteno mayor que 25 % en masa. Como una mezcla de eductos que contiene isobuteno, que es aportada al primer reactor de la cascada de reactores, en el procedimiento conforme al invento se puede emplear una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, u opcionalmente también el isobuteno puro. De manera preferida, la mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, no contiene ningún derivado de acetileno y/o contiene menos que 5.000 ppm de unos dienos y/o no contiene ningunas otras olefinas con una o dos ramificaciones

junto al enlace doble olefínico. De manera especialmente preferida, la sustancia de partida que contiene isobuteno tiene un contenido de isobuteno de 25 a 100 % en masa, de manera preferida de 30 a 99 % en masa y de manera muy especialmente preferida de 30 a 80 % en masa.

5 Unas mezclas técnicas que contienen isobuteno son, por ejemplo, unas fracciones de bencina ligera procedentes de refinerías, unas fracciones de compuestos de C₄ procedentes de unas unidades de FCC (es decir de craqueo catalítico fluidizado) o de unos craqueadores con vapor de agua, unas mezclas procedentes de las síntesis de Fischer-Tropsch, unas mezclas procedentes de la deshidrogenación de butanos, unas mezclas procedentes de la isomerización en el esqueleto de butenos lineales, o unas mezclas que han resultado por metástasis de olefinas o a partir de otros procesos técnicos.

10 Estas mezclas se pueden emplear, eventualmente después de una eliminación de los compuestos insaturados múltiples veces, en el procedimiento conforme al invento. Por ejemplo, la obtención o recuperación de una adecuada mezcla de isobuteno se puede efectuar a partir de la fracción de compuestos de C₄ de un craqueador con vapor de agua mediante una extracción del butadieno o mediante su hidrogenación selectiva para dar butenos lineales. Esta sustancia de partida (el material refinado I o respectivamente una fracción craqueada de compuestos de C₄ que ha sido hidrogenada selectivamente) se compone de n-butano, de isobutano, de los tres butenos lineales y de isobuteno, y es un educto preferido para el procedimiento conforme al invento. El contenido de isobuteno en el material refinado I que se emplea de manera preferida, está situado típicamente en el intervalo de 30 a 60 %.

15 Opcionalmente, el material refinado I, una fracción craqueada de compuestos de C₄ que ha sido hidrogenada o una mezcla de hidrocarburos que está compuesta de un modo similar, se puede hidroisomerizar en una columna reactiva. De esta manera, se puede obtener una mezcla de isobuteno, (y eventualmente de 1-buteno) y de isobutano, que se puede emplear entonces como una materia prima en la síntesis de TBA conforme al invento como la mezcla de eductos (la corriente (2)).

20 La concentración del isobuteno en la mezcla de hidrocarburos puede variar, tal como ya se ha dicho, dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, a causa de la rentabilidad del procedimiento, se prefiere emplear como la mezcla de eductos unas mezclas de hidrocarburos con una concentración de isobuteno mayor que 30 % en masa, de manera preferida mayor que 40 % en masa.

25 Como catalizador se emplea de manera preferida un intercambiador de iones de carácter ácido, que no es soluble ni en la mezcla de sustancias de partida ni en la mezcla de productos. El catalizador no debe de entregar ni por hidrólisis ni por otras reacciones, en las condiciones de reacción, unas sustancias de carácter ácido a la mezcla de productos, puesto que esto conduciría a unas pérdidas de rendimiento al realizar el tratamiento de la mezcla de reacción.

30 Para la actividad de los catalizadores adecuados es válido el hecho de que ella da lugar, en las condiciones de reacción, a la hidratación del isobuteno, pero apenas a la de unas olefinas no ramificadas. Por lo demás, los catalizadores apenas deben de catalizar la oligomerización de olefinas.

35 Un conjunto adecuado de catalizadores de carácter ácido es el de unas resinas intercambiadoras de iones sólidas con grupos de ácidos sulfónicos. Unas resinas intercambiadoras de iones especialmente apropiadas son, por ejemplo, las que se preparan por sulfonación de materiales condensados de fenol y aldehído o de cooligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la producción de los cooligómeros son: estireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno, vinil-etil-benceno, metil-estireno, vinil-cloro-benceno, vinil-xileno y divinil-benceno. En particular, los cooligómeros, que resultan por reacción de estireno con divinil-benceno, se utilizan como compuestos precursores para la producción de resinas intercambiadoras de iones con grupos de ácidos sulfónicos. Las resinas se pueden producir en forma de gel, en forma macroporosa o en forma de esponja. Unas resinas del tipo de estireno y divinil-benceno se venden, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite[®] C-20, Duolite[®] C-26, Amberlyst[®] 15Wet, Amberlyst[®] 35Wet, Amberlite[®] IR-120, Amberlite[®] 200C, Dowex[®] 50, Lewatit[®] K2621, Lewatit[®] K2629 o Lewatit[®] VP OC 1505.

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

45 En el procedimiento conforme al invento, las resinas intercambiadoras de iones se pueden emplear de manera preferida en su forma H. La capacidad de intercambio de iones está situada entre 2 y 7, en particular entre 3 y 6 eq/kg (referida a una resina húmeda usual en el comercio). Se emplean de manera preferida unas resinas macroporosas, tales como, por ejemplo, Amberlyst[®] 15Wet, Amberlyst[®] 35Wet, Lewatit[®] K2621, Lewatit[®] K2629 o Lewatit[®] VP OC 1505. El tamaño medio de granos de la resina puede ser de manera preferida de 0,5 a 2 mm. La distribución de los tamaños de granos se puede escoger estrecha o amplia. De manera preferida, se emplean unas resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy uniforme (es decir unas resinas monodispersas). En el caso de la utilización de varios reactores, éstos pueden ser cargados con una resina que tiene el mismo o diferente tamaño de granos (o respectivamente la misma o diferente distribución de tamaños de granos).

Opcionalmente, las resinas intercambiadoras de iones se pueden emplear no solamente en forma de esferas, sino también en forma de cuerpos moldeados, tales como, por ejemplo, cilindros, anillos o esferas, o también en una forma polimerizada sobre cuerpos moldeados.

5 Puede ser ventajoso, en unos reactores, que son recorridos por unas corrientes con unas altas velocidades lineales, emplear, para la disminución de la presión diferencial, una resina intercambiadora de iones con un grano más grande, y en unos reactores, que son recorridos por unas corrientes con una baja velocidad lineal, para la consecución del grado de conversión óptimo, emplear una resina intercambiadora de iones con un grano más pequeño. De manera preferida, en los reactores del procedimiento conforme al invento, de manera especialmente preferida en los que se hacen funcionar con una velocidad lineal de 1 a 60 m/h, se emplean unas resinas intercambiadoras de iones, que tienen un tamaño medio de granos de 0,1 a 5 mm, de manera preferida de 0,25 a 2 mm y de manera muy especialmente preferida de 0,75 a 1 mm. En el caso de unas velocidades lineales de 10 a 60 m/h, se emplean de manera preferida unos tamaños medios de granos de 0,5 a 5 mm. En el caso de unas velocidades lineales de 1 a 25 m/h se emplean de manera preferida unos tamaños medios de granos de 0,1 a 1 mm. Una resina intercambiadora de iones con un tamaño medio de granos, que está situado en el intervalo de 0,70 a 1 mm, es p.ej. la Amberlyst® 35 Wet de la entidad Rohm und Haas.

20 Con el fin de impedir que la resina desprenda grupos de carácter ácido durante el funcionamiento y que, por consiguiente, pueda provocar unas perturbaciones en la parte de elaboración del procedimiento, y con el fin de conservar una alta actividad del catalizador a lo largo de un prolongado período de tiempo, la resina intercambiadora de iones puede ser tratada previamente, por ejemplo, mediante un enjuague con agua, con TBA o con unas mezclas de TBA y agua, de manera preferida en el intervalo de temperaturas de 40 a 120 °C.

25 En los reactores de la cascada de reactores se pueden emplear en cada caso los mismos catalizadores o las mismas mezclas de catalizadores o diferentes catalizadores o mezclas de catalizadores. De manera preferida, todos los reactores de la cascada de reactores están provistos de los mismos catalizadores o respectivamente de las mismas mezclas de catalizadores.

30 La mezcla de hidrocarburos (II) con el contenido más pequeño de terc.-butanol y agua, que es aportada al reactor que se hace funcionar de una manera alternante, contiene de manera preferida una cantidad menor o igual que 1 % en masa de terc.-butanol. De manera preferida, el contenido de TBA en esta mezcla es más pequeño que o igual a 0,5 % en masa, de manera muy especialmente preferida más pequeño que o igual a 0,1 % en masa. La concentración de agua de esta mezcla más pobre en agua es como máximo un 10 % mayor que, igual a o menor que la máxima concentración en solución (solubilidad) en la correspondiente mezcla. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea una solución homogénea como una mezcla, esto quiere decir que la concentración de agua en la mezcla (II) empleada es igual a o menor que la concentración máximamente posible en la solución. Puede ser ventajoso que la mezcla de hidrocarburos (II) con el contenido más pequeño de terc.-butanol, tenga un contenido de isobuteno de 1 a 30 % en masa. Como una mezcla (II) más pobre en agua se utiliza de manera preferida una mezcla, que, en el caso de la separación por destilación de la fracción de descarga desde el reactor del o de los reactores que se hacen funcionar de una manera alternante, resulta como un producto de cabezas en el caso de la separación del TBA desde la fracción de descarga desde el reactor, resultando, en el caso de la destilación, TBA o respectivamente un TBA en bruto como producto de colas.

45 La mezcla (I) más rica en agua, que es alimentada de una manera alternante en el reactor, contiene agua, TBA y una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno. La mezcla (I) puede presentarse en el procedimiento conforme al invento en una forma homogénea o heterogénea. En el caso de una mezcla heterogénea, una parte del agua se presenta en una segunda fase acuosa. Puesto que, en el caso de la carga del reactor con una corriente de hidrocarburos que contiene isobuteno y es pobre en agua, el catalizador pierde una parte de su envoltura de hidrato, con la mezcla de eductos (I) más rica en agua se tiene que aportar al reactor más cantidad de agua que en el caso del modo de funcionamiento usual, a fin de que esté a disposición una cantidad suficiente de agua para la constitución de la envoltura de hidrato y como agua de reacción. Por lo tanto, según sean la relación de la mezcla de hidrocarburos al TBA y los otros parámetros de funcionamiento, puede ser conveniente alimentar una mezcla heterogénea. La concentración óptima de agua en el educto se puede encontrar mediante unos sencillos ensayos previos. De manera preferida, la concentración de agua en la mezcla (I) es mayor, en por lo menos un 11 %, de manera preferida en por lo menos un 15 % y de manera especialmente preferida en por lo menos un 25 %, que la máxima concentración en solución (solubilidad) en la correspondiente mezcla. De manera muy especialmente preferida, la concentración de agua en la mezcla (I) es de 125 a 175 % de la máxima concentración en solución (solubilidad) en la correspondiente mezcla. Como una mezcla (I) más rica en agua, se puede emplear p.ej. la fracción de descarga desde el reactor, de un reactor conectado delante en la cascada de reactores, pudiéndose añadir a éste de manera preferida asimismo una cantidad adicional de agua.

65 Se puede(n) cargar uno o varios reactor(es) de una manera alternante con dos diferentes mezclas que contienen isobuteno. Si solamente un reactor se carga de una manera alternante con las dos diferentes mezclas (I) y respectivamente (II), entonces, con el fin de hacer posible un funcionamiento continuo exento de perturbaciones, es necesaria la puesta a disposición de unos recipientes de reserva o respectivamente de amortiguación, en los que se

ponen a disposición las mezclas (I) y (II). Por lo tanto, de manera preferida, se hacen funcionar de una manera alternante por lo menos dos reactores o unidades de reactores. Si dos o más reactores son cargados de una manera alternante con dos diferentes mezclas que contienen isobuteno, entonces éstos pueden ser conectados en serie o en paralelo. Los dos o más reactores pueden ser cargados en este contexto o bien en cada caso ambos al mismo tiempo o respectivamente todos ellos con la mezcla (II) más pobre en TBA o con la mezcla (II) más rica en TBA. Para la minimización del tamaño o para la evitación de unos recipientes de reserva o respectivamente de amortiguación, es especialmente ventajoso prever por lo menos dos reactores conectados en paralelo entre sí, que forman una unidad de reactores, siendo cargados los reactores de la unidad de reactores de una manera alternante con las dos diferentes mezclas que contienen isobuteno, siendo aportada, por lo menos al comienzo de cada cadencia de alternancia, a uno de los reactores que se hacen funcionar en paralelo, la mezcla (I), y al otro reactor, al mismo tiempo, la mezcla (II). Si en una unidad de reactores están presentes más de dos reactores conectados en paralelo, entonces la conexión y la conmutación de la mezcla (I) a la mezcla (II), o respectivamente a la inversa, son dependientes del deseado período de tiempo cadencia (período de tiempo que transcurre después de que en un reactor se haya cambiado de una mezcla a la otra mezcla) (véanse las explicaciones dadas a modo de ejemplo acerca de las variantes de las formas de realización de acuerdo con la Fig. 1).

Las dos diferentes fracciones de descarga desde los reactores, que se han obtenido mediante la carga de una manera alternante del reactor o respectivamente de los reactores, del o respectivamente de los reactores que se hacen funcionar de una manera alternante, pueden ser separadas en común, en una unidad de destilación, en una corriente que contiene hidrocarburos, que puede contener en particular unas olefinas que no han reaccionado y unos hidrocarburos saturados, y en un terc.-butanol en bruto. La corriente que contiene hidrocarburos, obtenida en el caso de esta separación, se emplea de manera preferida, por lo menos parcialmente, como una mezcla (II) pobre en agua y TBA, de nuevo para la carga del o de los reactor(es) que se hace(n) funcionar de una manera alternante. Asimismo, es posible que las dos diferentes fracciones de descarga desde los reactores, que se han obtenido mediante la carga de una manera alternante del reactor que se hace funcionar de una manera alternante, sean separadas en dos unidades de destilación por separado en unas corrientes que contienen hidrocarburos y en un terc.-butanol en bruto. En este caso, de manera preferida la corriente que contiene hidrocarburos, con el contenido más alto de isobuteno, que se ha obtenido como producto de cabezas, se utiliza por lo menos parcialmente para la carga del reactor que se hace funcionar de una manera alternante. La mezcla (II) pobre en TBA y agua, que se ha obtenido como producto de cabezas, que se conduce de retorno al reactor que se hace funcionar de una manera alternante, tiene de manera preferida un contenido de isobuteno de 1 a 30 % en masa, de manera más preferida de 3 a 20 % en masa, y de manera muy especialmente preferida de 5 a 12 % en masa. Las respectivas fracciones de colas, que contienen TBA, que constituyen el denominado TBA en bruto, pueden ser aportadas a un tratamiento, p.ej. a una destilación. Una parte de la fracción de colas puede ser añadida también a la mezcla de sustancias de partida, con la que es cargado el primer reactor de la cascada de reactores.

Si en lo sucesivo se habla de un reactor cargado de una manera alternante, entonces por este concepto se han de entender también varios reactores, en particular unas unidades de reactores, que tienen dos o más reactores conectados en paralelo.

El procedimiento se lleva a cabo de manera preferida de tal manera que la carga de una manera alternante del reactor se efectúe de modo tal que el cambio de las mezclas tenga lugar en una cadencia de 0,5 a 10 horas. Preferiblemente, los períodos de tiempo de cadencia para los dos estados de funcionamiento son de manera preferida de 0,5 a 5 horas y de manera especialmente preferida de 1 a 2,5 horas. Si se sobrepasan unos períodos de tiempo de cambio manifiestamente más largos que 10 horas, entonces la carga con la mezcla (II) pobre en agua puede conducir a un aumento demasiado grande de la actividad del catalizador, lo que puede dar lugar a una formación aumentada de productos secundarios. En el caso de que se quede manifiestamente por debajo de unos períodos de tiempo de cadencia de 0,5 horas, ya no se puede observar el efecto sobre la actividad, que se consigue mediante la formación o respectivamente la descomposición de la envoltura de hidrato en torno al catalizador.

La relación cronológica de la carga del reactor (la relación de los períodos de tiempo de cadencia entre sí, es decir del período de tiempo, en el que la mezcla (I) más rica en agua es conducida en el reactor, al período de tiempo, en el que se alimenta la mezcla (II) pobre en agua y TBA) puede ser igual a 1 o bien mayor o menor que 1. De manera preferida, se ajusta una relación cronológica de la carga del reactor con la mezcla (I) más rica en agua y TBA a la carga con la mezcla (II) más pobre en agua y TBA de 1,5 por 1 hasta 2,5 por 1. Si se deben de ajustar unas relaciones de los períodos de tiempo de cadencia que sean diferentes de 1 en una unidad de reactores, que se compone de por lo menos dos reactores conectados en paralelo, en los que se hacen reaccionar paralelamente las dos diferentes mezclas de eductos I o respectivamente II, entonces existen diversas posibilidades para realizar esto, de las que en lo sucesivo se describen tres a modo de ejemplo:

a) El primer reactor es cargado durante un espacio de tiempo **a** con la mezcla (I). Al mismo tiempo, el segundo reactor es cargado durante un espacio de tiempo **b** con la mezcla (II), y a continuación durante un espacio de tiempo **c** con la mezcla (I), siendo válido el hecho de que la suma de los espacios de tiempo **b** y **c** corresponde al espacio de tiempo **a**. A partir de esto se establece una relación de los períodos de tiempo de cadencia de $(a+c)/b$ con un período de tiempo de cadencia total de **a**.

b) Si se permutan los correspondientes eductos (I) y (II), se establece correspondientemente el valor recíproco para la relación cronológica de la carga.

c) En el caso de una unidad de reactores, que contiene por lo menos tres reactores, por ejemplo en cada caso dos reactores pueden ser cargados con la mezcla (I) y un reactor puede ser cargado con la mezcla (II) durante un período de tiempo *a*. A partir de esto se establece una relación cronológica de la carga de 2 por 1. Después del final del período de tiempo de cadencia, la carga se reajusta de tal manera que el reactor, que había sido cargado en la última cadencia con la mezcla (II), sea cargado entonces con la mezcla (I). Uno de los reactores, que habían sido cargados en la última cadencia con la mezcla (I), y ciertamente el reactor, que había sido cargado en la penúltima cadencia asimismo con la mezcla (I), es cargado entonces con la mezcla (II), mientras que el otro reactor, que había sido cargado en la penúltima cadencia con la mezcla (II), es cargado todavía a lo largo de otra cadencia con la mezcla (I). En el caso del siguiente cambio de las cadencias la carga se modifica de nuevo de una manera correspondientemente.

Las condiciones óptimas para los períodos de tiempo de cadencia y la relación de los períodos de tiempo de cadencia son dependientes de la LHSV (acrónimo de Liquid Hourly Spatial Velocity = velocidad espacial horaria de líquido), de la temperatura y de la composición de las dos corrientes de afluencia a los reactores, y pueden ser determinadas fácilmente mediante unos ensayos previos.

Se ha manifestado como ventajoso que la LHSV en el reactor, que trabaja de una manera alternante, sea ajustada a un valor de 0,1 a 5, de manera preferida de 0,4 a 3 h⁻¹ (litros de la mezcla de partida por litro de catalizador por hora), cuando la mezcla (I) más rica en agua y TBA sea conducida en el reactor. La LHSV para la mezcla de hidrocarburos (II) pobre en TBA y agua, que contiene isobuteno, se ajusta de manera preferida a un valor situado en el intervalo de 0,1 a 4,5 h⁻¹, en particular en el intervalo de 0,3 a 3 h⁻¹.

Puesto que por medio de la hidratación del isobuteno se consume agua, el contenido de agua disminuye constantemente en la mezcla de reacción. Con el fin de obtener un rendimiento lo más alto que sea posible y una velocidad de reacción lo más alta que sea posible, es ventajoso añadir posteriormente agua de una manera dosificada. Esto se puede realizar, por ejemplo, alimentando agua por diferentes sitios en un reactor tubular. En la práctica, sin embargo, es difícil introducir exactamente la cantidad requerida de agua y conseguir que resulte inmediatamente una solución homogénea. Técnicamente es más sencillo y por lo tanto ventajoso, conectar varios reactores en serie y alimentar la cantidad requerida de agua en cada caso antes de la entrada de la mezcla de reacción en el reactor, por lo tanto p.ej. entre los reactores. En el caso de los reactores de la cascada de reactores, que no se hacen funcionar de una manera alternante, antes de la entrada de la mezcla de reacción en el respectivo reactor se alimenta de manera preferida agua. La adición de agua se puede efectuar delante de cada uno de los reactores, no efectuándose una adición de agua al o a los reactor(es) que se hace(n) funcionar de una manera alternante por lo menos cuando éste/éstos sea(n) cargado(s) con la mezcla pobre en agua y TBA.

La cantidad de agua en la mezcla de eductos procede de manera preferida de una solución de terc.-butanol en agua que, dejando aparte la fase inicial, resulta en el proceso incluso después de haber separado los hidrocarburos, p.ej. mediante destilación, es decir mediante el reciclamiento de una parte de la fracción de descarga desde el reactor. Cuando esta cantidad de agua no sea suficiente, se puede alimentar adicionalmente agua (agua fresca, agua de reacción o también una mezcla con terc.-butanol). La cantidad de agua en la mezcla, que es aportada a un reactor, es dependiente de la relación del TBA a la mezcla de hidrocarburos de C₄. De manera preferida, con la excepción del reactor, que se hace funcionar de una manera alternante, se emplea como máximo tanta cantidad de agua, como la que es soluble en la mezcla de TBA e hidrocarburos de C₄, de tal manera que se presente una solución homogénea. En particular, salvo eventualmente en el último reactor, se ajustan en la mezcla de TBA e hidrocarburos de C₄ unos contenidos de agua, que son más pequeños que los de las respectivas solubilidades máximas. De manera muy especialmente preferida, se ajustan unas concentraciones de agua, como las que se reivindican en el documento de patente alemana DE 102 59 413.9 o respectivamente DE 103 30 710.9, que no se ha publicado todavía. En los reactores se puede introducir, como ya se ha dicho, agua pura, o también una mezcla con terc.-butanol. No obstante, también una parte del TBA obtenido mediante la conversión química, se puede reciclar para la preparación de una mezcla homogénea con agua y con la mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno.

Las temperaturas, a las que se lleva a cabo el procedimiento conforme al invento, son de manera preferida de 30 a 120 °C. A unas temperaturas más bajas, la velocidad de reacción es demasiado pequeña y a unas temperaturas más altas se presentan de un modo multiplicado unas reacciones secundarias, tales como por ejemplo, la oligomerización de las olefinas. De manera preferida, los reactores se hacen funcionar en el intervalo de temperaturas de 35 a 80 °C. Las temperaturas en los diferentes reactores pueden ser iguales o diferentes dentro del intervalo indicado. En una variante preferida del procedimiento, unos reactores consecutivos se hacen funcionar en cada caso con una temperatura más baja que la del reactor precedente. Puesto que con una temperatura descendente, la situación del equilibrio se vuelve más favorable, se puede conseguir por consiguiente un más alto grado de conversión. No obstante, no es conveniente disminuir la temperatura por debajo de 35 °C, puesto que entonces la reacción se vuelve demasiado lenta para un procedimiento técnico. El reactor que se hace funcionar de una manera alternante, o la unidad de reactores que se hace funcionar de una manera alternante, se puede hacer funcionar, según sea la mezcla de partida, después de cada cambio, a las mismas temperaturas o a diferentes temperaturas.

Cada reactor se puede hacer funcionar de un modo adiabático o casi isotérmico, es decir con una diferencia de temperaturas desde la entrada en el reactor hasta la salida desde el reactor que es más pequeña que 10 K, de manera preferida más pequeña que 5 °K y de manera especialmente preferida más pequeña que 1 K. Se debe de evitar un aumento demasiado alto de la temperatura a causa del desfavorable influjo sobre el equilibrio (desdoblamiento de retorno) y del aumento de las reacciones secundarias. De manera preferida, todos los reactores de la cascada de reactores se hacen funcionar con una diferencia de temperaturas de la mezcla de reacción desde la entrada en el reactor hasta la salida desde el reactor, que es más pequeña que 10 K. La temperatura se puede ajustar o mantener casi constante por aportación o evacuación del calor mediante unos equipos adecuados, p.ej. unos reactores con unas paredes estructuradas como intercambiadores de calor.

La conversión química conforme al invento se puede llevar a cabo a una presión igual a, o situada por encima de, la presión de vapor de la mezcla de hidrocarburos de partida a la respectiva temperatura de reacción, de manera preferida a una presión situada por debajo de 40 bares. Con el fin de evitar unos problemas de evaporación en los reactores, la presión debería ser de 2 a 4 bares más alta que la presión de vapor de la mezcla de reacción.

El procedimiento se puede llevar a cabo en unos reactores que trabajan de una manera discontinua o continua, los cuales pasan a emplearse usualmente en unas reacciones catalíticas entre materiales sólidos y líquidos. En el caso de la utilización de unos reactores de circulación que se hacen funcionar de manera continua, de manera preferida, pero no obligatoriamente, se utiliza un lecho sólido. Cuando se utiliza un reactor de circulación de lecho sólido, el líquido puede circular hacia arriba o hacia abajo. En la mayoría de los casos se prefiere una circulación hacia abajo del líquido. El reactor que se hace funcionar de una manera alternante, o respectivamente la unidad de reactores que se hacen funcionar de una manera alternante, se recorre por la corriente de manera preferida asimismo desde arriba hacia abajo.

Por lo demás, es posible hacer funcionar el reactor mediando una conducción de retorno parcial del producto (en un modo de funcionamiento en bucle) o en paso directo. Si uno o varios de los reactores se hace(n) funcionar mediando una conducción de retorno del producto, entonces se ajusta de manera preferida un factor de circulación en circuito (relación de la cantidad bombeada en circuito a la de afluencia nueva) de 0,1 a 10. El factor de circulación en circuito para el primer reactor es en este caso de manera preferida de 1 a 5, en particular de 2 a 3,5. En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, el primer reactor se puede hacer funcionar mediando una conducción de retorno del producto y los otros reactores o respectivamente las otras unidades de reactores se hacen funcionar en paso directo, haciéndose funcionar de una manera alternante en particular el último reactor (la última unidad de reactores). El número de los reactores utilizados es de manera preferida de 2 hasta 10, de manera muy especialmente preferida de 3 hasta 5 (en este caso una unidad de reactor se cuenta como un reactor).

En el caso de la utilización de unos reactores tubulares, la relación de la longitud al diámetro de la carga a granel del catalizador se puede hacer variar o bien mediante las dimensiones geométricas del reactor o mediante su grado de relleno. En el caso de la misma cantidad de catalizador de contacto y de la misma carga (LHSV) se pueden alcanzar, por consiguiente, diferentes velocidades en un tubo vacío. Los reactores, en cuyos casos se conduce de retorno una parte de la mezcla de reacción, se pueden hacer funcionar p.ej. con unas velocidades en un tubo vacío de 12 a 60 m/h, de manera preferida de 12 a 30 m/h. En los reactores, que son recorridos por la corriente en paso directo, las velocidades en un tubo vacío están situadas en el intervalo de 0,8 a 55 m/h y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 a 25 m/h.

El grado de carga del catalizador (LHSV), en el caso de unos reactores que se hacen funcionar mediando conducción de retorno del producto, es de manera preferida de 0,3 a 10 h⁻¹, de manera más preferida de 1 a 6 h⁻¹, y de manera especialmente preferida de 2 a 5 h⁻¹. En el caso de unos reactores, que son recorridos por la corriente en paso directo, los grados de carga están situados de manera preferida en el intervalo de 0,1 a 5,0 h⁻¹, de manera más preferida en el intervalo de 0,4 a 3 h⁻¹, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,6 a 2 h⁻¹.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en una cascada de reactores con por lo menos un reactor, que se hace funcionar de una manera alternante, o con por lo menos una unidad de reactores, que se hace funcionar de una manera alternante, que pueden tener en cada caso las mismas o diferentes temperaturas en los reactores. Por el concepto de "unidad de reactores" se entiende(n) en este contexto un reactor o varios reactores conectados en paralelo entre sí, que pueden ser cargados de una manera alternante con dos diferentes mezclas de sustancias. De manera preferida, el procedimiento se lleva a cabo en varios reactores o en varias unidades de reactores, que están conectados/as unos/as tras otros/as, que tienen unas temperaturas descendentes en la dirección de circulación.

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo en diferentes formas de realización. Dos formas preferidas de realización del presente invento se han representado a modo de ejemplo como esquemas de bloques en las figuras Fig. 1 y Fig. 2. Estos esquemas tienen tres reactores o respectivamente unidades de reactores. Se da por entendido que el procedimiento conforme al invento para la preparación de TBA también se puede llevar a cabo mediando utilización de dos o de más que tres reactores (o respectivamente unidades de reactores).

En la primera forma de realización del procedimiento conforme al invento de acuerdo con la Fig. 1, el agua de reacción (1a), una mezcla de hidrocarburos de partida (2), que contiene isobuteno, un TBA en bruto (19) y una parte

(5) de la fracción de descarga de reacción (4) del reactor (3) se conducen en el reactor (3). Una parte (6) de la fracción de descarga (4) se hace reaccionar en común con el agua de reacción (1b) en el segundo reactor (7). La fracción de descarga (8) del reactor (7) se conduce, en común con el agua de reacción (1c), o bien en el reactor (9a) o, después de una conmutación, en el reactor (9b). Una parte (15) del producto de cabezas (14) procedente de la columna (13) se alimenta o bien en el reactor (9b) o, después de una conmutación, en el reactor (9a). Eventualmente, una parte del agua en la corriente (15) se elimina en un dispositivo no representado. Por ejemplo, un agua que se presenta en forma heterogénea se puede separar con ayuda de un decantador. Las dos fracciones de descarga (10) y (11), procedentes de los dos reactores (9a) y (9b), son reunidas y conducidas como una corriente (12) en la columna de destilación (13) y allí son separadas en un producto de cabezas (14), que contiene isobuteno y otros hidrocarburos que hierven a bajas temperaturas, y en un TBA en bruto (17). Una parte (16) del producto de cabezas (14) se separa para la retirada de hidrocarburos desde el sistema. Una parte (19) del TBA en bruto (17) se conduce de retorno al reactor (3). La otra parte (18) puede ser tratada en una instalación no representada para dar un TBA puro y/o un azeótropo de TBA y agua. El tratamiento se puede efectuar por ejemplo mediante una destilación o extracción. Para la uniformización de la composición de la corriente (12), puede ser ventajoso prever en esta corriente un recipiente de amortiguación (no representado), a partir del cual las fracciones de descarga mezcladas se conducen desde los reactores a la columna de destilación (13).

En la forma de realización del procedimiento conforme al invento de acuerdo con la Fig. 1, en una variante, los dos reactores (9a) y (9b) se pueden reemplazar por un único reactor (9). Éste es cargado de una manera alternante o bien con una mezcla de la corriente (8) y del agua de reacción o con el material destilado (15). En el caso de esta variante de acuerdo con la Fig. 1, con el fin de hacer posible un funcionamiento continuo exento de perturbaciones, son necesarios unos recipientes de amortiguación adicionales (no representados en la Figura 1) para las corrientes (8), (10), (11) y (15). Con el fin de ajustar una relación de las cadencias que se desvía de 1, asimismo o bien se tiene que funcionar de acuerdo con esta variante, o se puede prever otra variante para la instalación de acuerdo con la Fig. 1, en la que está presente todavía un tercer reactor 9c. Mediante una respectiva conexión ulterior, se puede ajustar una relación de las cadencias de 2 por 1, mediante el recurso de que en primer lugar en los reactores 9a y 9b se conducen agua y una mezcla a base de la corriente 8, y al mismo tiempo el material destilado 15 se conduce en el reactor 9c. Después de haber transcurrido el período de tiempo de cadencia, el material destilado se conduce seguidamente en el reactor 9b, mientras que los reactores 9a y 9c son cargados durante esta cadencia con agua y con la mezcla procedente de la corriente 8. Después de haber transcurrido el período de tiempo de cadencia, se conmuta de nuevo, de tal manera que el material destilado es conducido entonces en el reactor 9a, mientras que los otros reactores son abastecidos con agua y con la corriente 8. Después del final de este período de tiempo de cadencia, se conmuta de nuevo de acuerdo con la primera cadencia. Con el fin de ajustar otras relaciones de las cadencias que son diferentes de 1, independientemente de que están presentes dos o más reactores, también antes del final de la cadencia propiamente dicha por lo menos un reactor ya se puede conmutar para el otro educto. De esta manera se pueden ajustar todas las relaciones. Las posibilidades que se acaban de describir para la variación de la relación de las cadencias en el caso de que estén presentes dos o más reactores, están restringidas no solamente a unas instalaciones de acuerdo con la Fig. 1 o respectivamente a sus variantes, sino que pueden pasar a utilizarse de un modo general en el procedimiento conforme al invento.

En la segunda forma de realización del procedimiento conforme al invento de acuerdo con la Figura 2, el agua de reacción (1a), la mezcla de hidrocarburos de partida (2), que contiene isobuteno, un TBA en bruto (23) y una parte (5) de la fracción de descarga de la reacción (4) del reactor (3), se conducen en el reactor (3). Una parte (6) de la fracción de descarga (4) se hace reaccionar en común con el agua de reacción (1b) en un segundo reactor (7). La fracción de descarga (8) del reactor (7) se conduce en común con el agua de reacción (1c) o bien en el reactor (9a) o, después de una conmutación, en el reactor (9b). El producto de cabezas (21) procedente de la columna (20) se alimenta o bien en el reactor (9b) o, después de una conmutación, en el reactor (9a). La fracción de descarga desde el reactor (10) u (11), cuando ésta haya resultado por medio de la reacción de la corriente (8) con el agua de reacción (1c), se conduce en la columna (20). La fracción de descarga de la reacción (10) u (11), cuando ésta haya resultado por medio de la conversión química del material destilado (21) de la columna (20), se conduce en la columna (25). En la columna (20), la fracción de descarga (10) u (11) es separada en una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, la cual, eventualmente después de haber eliminado el agua en un dispositivo no representado, por ejemplo un decantador para la separación del agua que está presente en una forma heterogénea, se conduce de retorno al reactor (9a) o (9b), y en un TBA en bruto (22). En la columna (25), la fracción de descarga (10) u (11) es separada en un producto de cabezas (26), que contiene menos cantidad de isobuteno que el material destilado (21), y en un TBA en bruto (27). Una parte (23) del TBA en bruto producido (corriente (22) o corriente (27) o una mezcla de la corriente (22) y de la corriente (27)) se conduce de retorno en el reactor (3). La otra parte (28) puede ser transformada, en una instalación no representada, en un TBA puro y/o en un azeótropo de TBA y agua. La corriente (26) es retirada desde el sistema y puede ser tratada en otras instalaciones según unos procedimientos conocidos, p.ej. mediante una destilación.

En el caso de la forma de realización 2, en la que las dos diferentes fracciones de descarga desde el reactor que se hace funcionar de una manera alternante o desde la unidad de reactores, que se hace funcionar de una manera alternante, son tratadas en dos diferentes unidades de destilación, es conveniente, después de una conmutación de las fracciones de entrada en el reactor, llevar a cabo con un cierto retraso cronológico la conmutación de las fracciones de descarga desde el reactor a las dos unidades de destilación. La magnitud óptima de la diferencia

5 cronológica entre la conmutación de las fracciones de entrada y de las fracciones de salida depende, entre otras cosas, del grado de carga del reactor (LHSV) y se puede determinar con facilidad mediante un seguimiento de la composición de las fracciones de descarga desde el reactor. De manera preferida, la conmutación de las fracciones de salida se efectúa, por lo tanto, de una manera automática o semiautomática, y ciertamente o bien de un modo controlado en el tiempo en dependencia de la conmutación de las fracciones de entrada, o de un modo controlado por medio de una medición en línea de la composición de la fracción de salida o respectivamente mediante una medición en línea de la concentración de un componente, en particular de la concentración de agua o de TBA.

10 Una conmutación retardada como la que se acaba de describir de las fracciones de entrada y salida no está restringida a la forma de realización descrita en la Fig. 2 sino que puede ser prevista de un modo general siempre y cuando que las fracciones de descarga de los reactores sean transferidas desde los reactores que se hacen funcionar de una manera alternante a dos diferentes columnas de destilación para la separación.

15 En el caso de un procedimiento de acuerdo con la Figura 2, con el fin de facilitar el funcionamiento continuo, es conveniente prever unos recipientes de amortiguación para las fracciones de entrada de las columnas (20) y (25).

20 Se ha de hacer mención al hecho de que también en el caso de esta segunda forma de realización, de una manera análoga a como en el caso de la forma de realización de acuerdo con la Fig. 1, los reactores (9a) y (9b) pueden ser reemplazados en una variante por un único reactor, o complementados por uno o varios otro(s) reactor(es).

25 La forma de realización del procedimiento conforme al invento de acuerdo con la Fig. 2 se diferencia de la forma de realización de acuerdo con la Fig. 1 en lo esencial por el hecho de que la forma de realización de acuerdo con la Fig. 2 tiene una etapa más de destilación y las dos diferentes fracciones de descarga de los productos desde el reactor o los reactores que se hace(n) funcionar de una manera alternante, son separadas en dos columnas diferentes. De esta manera, con un procedimiento según la forma de realización de acuerdo con la Fig. 2 se puede alcanzar un grado de conversión del isobuteno que es más alto que con un procedimiento según la Fig. 1. No obstante, un procedimiento según la forma de realización de acuerdo con la Fig. 2 requiere un empleo más alto de capital y unos costes de funcionamiento más altos.

30 Opcionalmente, cuando se desee un grado de conversión del isobuteno en TBA todavía más alto que en un procedimiento según la forma de realización de acuerdo con la Fig. 2, el material destilado que contiene isobuteno (26 en la Fig. 2) se emplea para la carga de una manera alternante de otro reactor (por ejemplo el reactor 7 en la Fig. 2) y el producto resultante a partir de éste se separa en una tercera columna (no representada en la Fig. 2).

35 **Ejemplos**

Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor tubular que tenía un diámetro interno de 2,1 cm y una longitud de 40 cm. Éste contenía en el caso de todos los ensayos 120 ml de la resina intercambiadora de iones Amberlyst® 35 Wet en la forma H. En el caso de todos los ensayos, el reactor era recorrido por la corriente desde arriba hacia abajo. El reactor se hizo funcionar en cada caso isotérmicamente a 55 °C y a una presión de reacción de 15 bares, de tal manera que la mezcla de partida o respectivamente de los productos se presentaba casi exclusivamente en la fase líquida.

40 Para los ensayos se utilizó una corriente de materiales refinados (X) pobre en isobuteno que tenía la siguiente composición:

- 45 n-butano 15,4 % en masa
- isobutano 1,4 % en masa
- 1-buteno 31,3 % en masa
- 2-buteno (cis y trans) 46,6 % en masa
- isobuteno 5,3 % en masa

50 Para una mayor facilidad de comprensión, en el siguiente texto los hidrocarburos de C₄, que no son isobuteno, fueron identificados como el resto de compuestos de C₄. A partir de la mezcla (X = X_a), mediante adición a la mezcla de TBA y agua se preparó la mezcla de hidrocarburos de partida (X_b). Mediante mezclado de la mezcla (X_a) con la mezcla (X_b) en la relación de 47 por 61,6 resultó la mezcla de hidrocarburos de partida (X_c)

55 Tabla 1: Composición de las mezclas de partida.

Designación	Composición en % en masa
X _a (homogénea)	5,32 de isobuteno 94,68 del resto de compuestos de C ₄
X _b	4,06 de isobuteno 72,27 del resto de compuestos de C ₄ 17,74 de TBA 5,60 de agua 0,334 de otras sustancias
X _c	4,60 de isobuteno 81,95 del resto de compuestos de C ₄

	10,06 de TBA 3,18 de agua 0,21 de otras sustancias
--	--

5 El análisis de las composiciones de las mezclas de partida y/o de productos se efectuó mediante una cromatografía de gases en una columna DB1 (de Agilent J&W). Puesto que los diferentes componentes de C₄ no eran separables en la columna DB1, la separación de los componentes de C₄ se realizó en una columna de Al₂O₃/Na₂SO₄ de la entidad Chrompack.

Ejemplo 1 (conforme al invento):

10 El reactor se cargó de una manera alternante con las mezclas (Xa) y (Xb). El período de tiempo de cadencia fue de 4 horas. Por lo tanto, en las primeras cuatro horas se alimentó la mezcla (Xa), en las siguientes cuatro horas se alimentó la mezcla (Xb), en las siguientes cuatro horas se alimento de nuevo la mezcla (Xa), y así sucesivamente. La velocidad de afluencia fue, para la mezcla (Xa), de 47 g/h, y para la mezcla (Xb), de 61,6 g/h. La mezcla se recogió durante 48 horas (6 cadencias cronológicas de la mezcla (Xa) y 6 cadencias cronológicas de la mezcla (Xb)) y, después de esto, se realizó un análisis promediado de esta mezcla.

15 La muestra heterogénea tenía la siguiente composición (en % en masa):

4,19 de isobuteno
81,95 del resto de compuestos de C₄
10,62 de TBA
3,04 de agua
20 0,2 de otras sustancias

A partir de esto se calculó un grado de conversión del isobuteno de 9,2 %.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo):

25 En el reactor se alimentó la mezcla de partida (Xc). La velocidad de afluencia fue de 54,3 g/h. La fracción de descarga de la reacción se recogió después de 48 h y se realizó un análisis promediado.

La fracción de descarga de la reacción tenía la siguiente composición (en % en masa):

4,40 de isobuteno
30 81,95 del resto de compuestos de C₄
10,33 de TBA
3,11 de agua
0,21 de otras sustancias

35 A partir de esto se calculó un grado de conversión del isobuteno de 4,6 %.

En el caso de ambos ensayos se condujo en el reactor en el transcurso de 48 h la misma cantidad de material de cada componente. No obstante, el ensayo en el Ejemplo 1 de acuerdo con el invento proporcionó un grado de conversión del isobuteno que era doble de alto que en el Ejemplo comparativo (Ejemplo 2).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de terc.-butanol (TBA) mediante una reacción con agua de una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido en una cascada de reactores, caracterizado por que
- 10 por lo menos un reactor se carga de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos, que contienen isobuteno, teniendo una de las mezclas tanto un contenido de terc.-butanol como también un contenido de agua que son más altos que en la otra mezcla.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de hidrocarburos con el contenido más pequeño de terc.-butanol contiene menos que 1 % en masa de terc.-butanol.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la mezcla de hidrocarburos con el contenido más pequeño de terc.-butanol contiene menos que 0,1 % en masa de terc.-butanol.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de hidrocarburos con el contenido más pequeño de terc.-butanol tiene un contenido de isobuteno de 1 a 30 % en masa.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que la mezcla de hidrocarburos con el contenido más pequeño de terc.-butanol tiene un contenido de agua que está situado como máximo un 10 % por encima del contenido, que es soluble en la mezcla de hidrocarburos.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que un reactor es cargado de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que dos reactores conectados en paralelo entre sí, que forman una unidad de reactores, son cargados de una manera alternante con las dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que las dos diferentes fracciones de descarga desde el reactor, obtenidas mediante la carga de una manera alternante del reactor que se hace funcionar de una manera alternante, son separadas conjuntamente, en una unidad de destilación, en una corriente que contiene hidrocarburos y en un terc.-butanol en bruto.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que las dos diferentes fracciones de descarga desde el reactor, obtenidas mediante la carga de una manera alternante del reactor que se hace funcionar de una manera alternante, son separadas en dos unidades de destilación por separado, en una corriente que contiene hidrocarburos y en un terc.-butanol en bruto, y por que el producto de cabezas con el más alto contenido de isobuteno se utiliza para la carga del reactor que se hace funcionar de una manera alternante.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que por lo menos dos reactores o unidades de reactores se hacen funcionar de una manera alternante.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que la carga de una manera alternante del reactor se efectúa de tal modo que el cambio de las mezclas se efectúe en una cadencia de 0,5 a 10 horas.

- 5 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, caracterizado por que la relación cronológica de la carga del reactor con una mezcla más rica en agua y TBA a la carga con una mezcla más pobre en agua y TBA es igual o mayor que 1.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que se ajusta una relación cronológica de la carga del reactor con una mezcla más rica en agua y TBA a la carga con una mezcla más pobre en agua y TBA de 1,5 por 1 hasta 2,5 por 1.
- 15 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 120 °C.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado por que en el primer reactor de la cascada de reactores se conduce una mezcla de hidrocarburos, que tiene un contenido de isobuteno más grande que 25 % en masa.
- 25 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 15, caracterizado por que en el caso de los reactores de la cascada de reactores, que no se hacen funcionar de una manera alternante, antes de la entrada de la mezcla de reacción en el respectivo reactor se alimenta agua.
- 30 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 16, caracterizado por que todos los reactores de la cascada de reactores se hacen funcionar con una diferencia de temperaturas de la mezcla de reacción desde la entrada en el reactor hasta la salida desde el reactor de menos que 10 K.
- 35 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 17, caracterizado por que como catalizador en unos reactores que se hacen funcionar con una velocidad lineal de 1 a 60 m/h, se utiliza una resina intercambiadora de iones, que tiene un tamaño medio de granos de 0,1 a 5 mm.
- 40 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 18, caracterizado por que el reactor que se carga de una manera alternante con dos diferentes mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, realizándose que una de las mezclas tiene tanto un contenido de terc.-butanol como también un contenido de agua que son más altos que los de la otra mezcla, es el último reactor o una última unidad de reactores a base de dos o más reactores conectados en paralelo de la cascada de reactores.

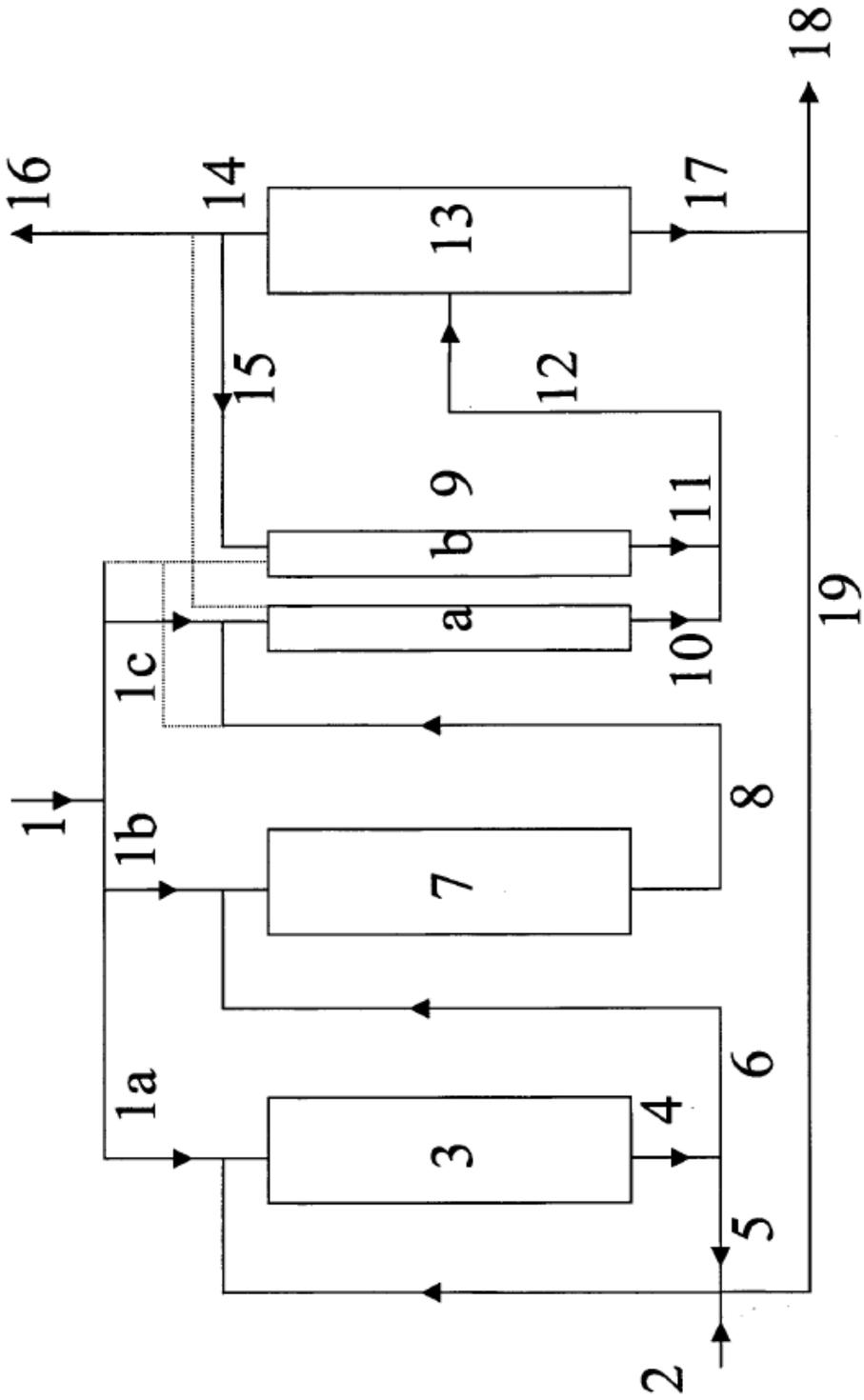


Fig. 1

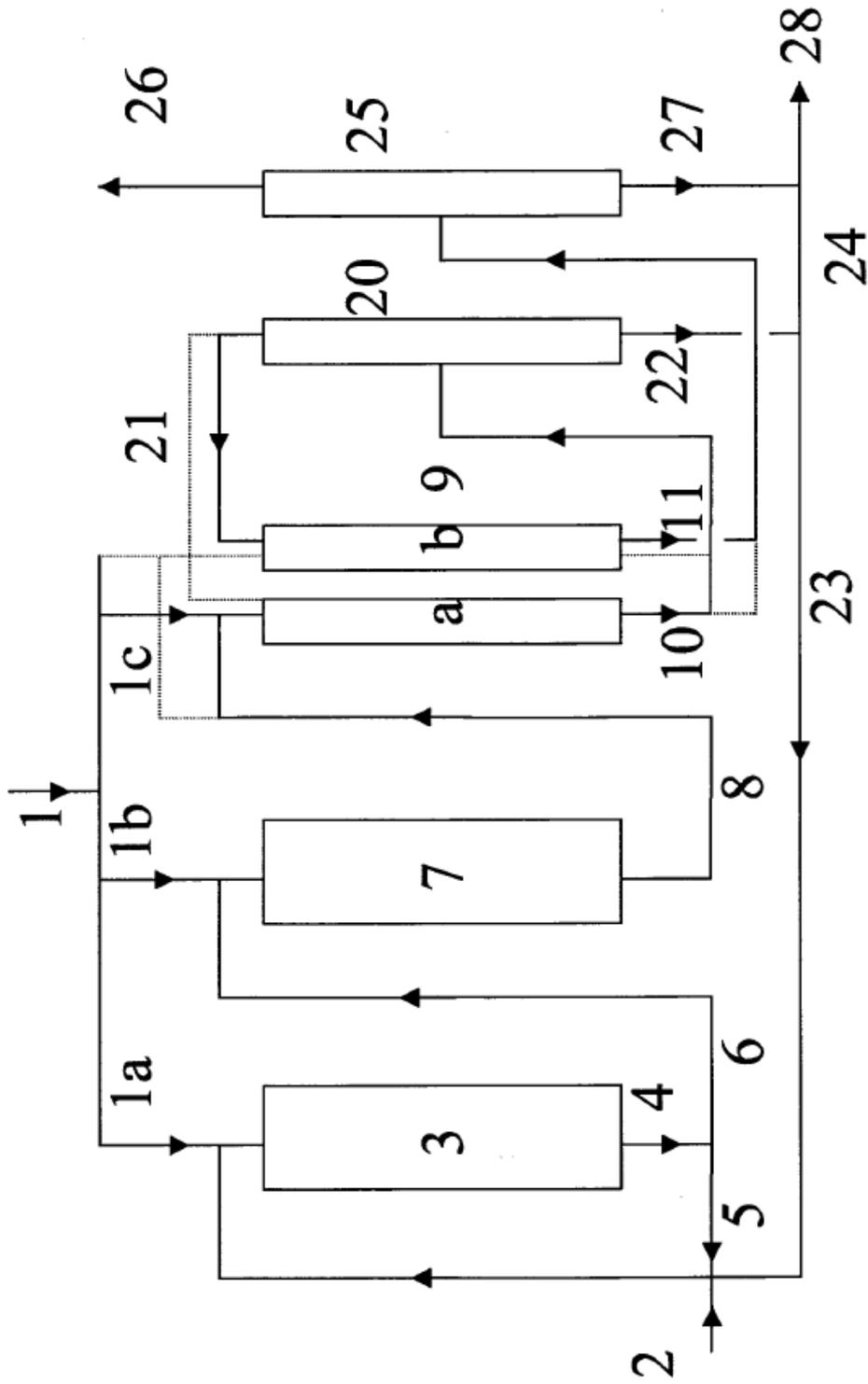


Fig. 2