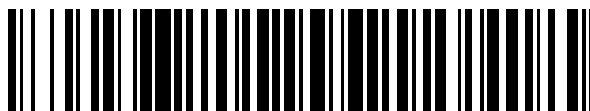


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 846**

51 Int. Cl.:

C07C 2/28 (2006.01)

C07C 7/148 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 41/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2003 E 03799530 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 1585712**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de oligómeros de buteno y terc.-butiléteres a partir de corrientes de C₄ con contenido en isobuteno**

30 Prioridad:

23.01.2003 DE 10302457

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

02.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PETERS, UDO;
REUSCH, DIETER;
BECKMANN, ANDREAS;
RÖTTGER, DIRK y
PRAEFKE, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 523 846 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 oligómeros de buteno y terc.-butiléteres a partir de corrientes de C₄ con contenido en isobuteno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de oligómeros de buteno y terc.-butiléteres a partir de corrientes hidrocarbonadas de C₄ mediante reacción del isobuteno para formar oligómeros de buteno, en particular oligómeros de isobuteno y terc.-butiléteres, y su separación a partir de las corrientes de C₄.

10 Isobuteno, butenos lineales y sus productos consecutivos de reacción se obtienen en grandes cantidades a partir de cortes C₄ técnicos, por ejemplo del corte C₄ procedente de craqueadores con vapor de agua o unidades FCC. Estas mezclas se componen esencialmente de butadieno, las mono-olefinas isobuteno, 1-buteno y los dos 2-butenos, así como de los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano. Debido a las pequeñas diferencias en el punto de ebullición de las sustancias constitutivas y a sus pequeños factores de separación, es difícil y no rentable un tratamiento por destilación. La obtención de butenos lineales y de otros productos tiene lugar la mayoría de las veces, por lo tanto, mediante una combinación de reacciones químicas y operaciones de separación físicas.

20 Dependiendo de si los butenos contienen una proporción elevada o pequeña de 1-buteno, los cortes C₄ se tratan de manera diferente. La primera etapa, que en este caso tienen en común todas las variantes de tratamiento, es la separación de la mayor parte del butadieno. Si el butadieno puede ser bien comercializado o existe un consumo propio, se separa mediante extracción o destilación extractiva. En otro caso, se hidrogena selectivamente hasta una concentración residual de aproximadamente 2.000 ppm en masa para formar butenos lineales. En ambos casos queda una mezcla de hidrocarburos (el denominado refinado I o fracción C₄ de craqueo hidrogenada) la cual, junto a los hidrocarburos saturados n-butano e isobutano, contiene las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos (cis y trans).

30 Si el objetivo es la preparación de isobuteno y 2-buteno o bien una mezcla de butenos lineales con un elevado contenido en 2-buteno, se prefiere el siguiente paso de tratamiento: corrientes de C₄, que típicamente no contienen más de 1% de butadieno (corriente de C₄ procedente de FCC (siglas inglesas de craqueador catalítico fluidizado), refinado I o fracción C₄ de craqueo hidrogenada) se hidrogenan e hidroisomerizan, es decir, el butadieno presente se hidrogena selectivamente hasta un contenido residual inferior a 5 ppm y, al mismo tiempo, se isomeriza 1-buteno para formar 2-butenos. La posición en equilibrio entre 1-buteno y los dos 2-butenos se encuentra a 80°C en aproximadamente 1:17, es decir, en mucho del lado de los 2-butenos. A partir de la mezcla de hidroisomerización, debido a las escasas diferencias en los puntos de ebullición, se puede obtener solamente una mezcla a base de isobuteno, 1-buteno e isobutano como producto de cabeza, el cual puede ser tratado de manera habitual. Como producto de sumidero se obtiene una mezcla exenta de isobuteno que se compone de 2-butenos y n-butano. Si la hidroisomerización se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva, se puede obtener un isobuteno casi exento de 1-buteno.

40 Si 1-buteno es uno de los productos objetivo, se puede continuar procediendo de la siguiente manera: a partir del refinado I o de la fracción C₄ de craqueo hidrogenada se separa isobuteno mediante reacción química. Después de la separación del isobuteno queda una mezcla de hidrocarburos (refinado II) que contiene los butenos lineales y los hidrocarburos saturados isobutano y n-butano. Esta mezcla puede continuar separándose 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-butano puede obtenerse, en etapas de destilación ulteriores, 1-buteno con una elevada pureza, el cual ya sólo contiene pequeñas cantidades de isobutano. Esto es necesario, dado que 1-buteno se emplea en gran medida como co-monomero en la polimerización de etileno en donde no se desean impurezas de isobuteno. Especificaciones típicas de 1-buteno limitan, por lo tanto, el contenido en isobuteno en el 1-buteno a menos de 1000 ppm.

50 La reacción química del isobuteno puede llevarse a cabo con agua para formar alcohol terc.-butílico (TBA). Esta vía es compleja debido a la escasa solubilidad del agua en hidrocarburos C₄ y, por consiguiente, costosa. Además, apenas se puede realizar una separación completa del isobuteno.

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

60 Otra posibilidad para la separación de isobuteno es su reacción con alcoholes, por ejemplo metanol o etanol, para dar los correspondientes butiléteres terciarios.

El procedimiento técnicamente más importante es la reacción de isobuteno con metanol para formar metil-terc.-butiléter (MTBE) el cual encuentra gran aplicación principalmente como aditivo para combustibles.

- 5 El uso de butiléteres terciarios, en particular MTBE, como mejoradores del índice de octano en combustibles Otto es considerado cada vez más crítico debido a las contaminaciones de las aguas subterráneas que se manifiestan en los EE.UU. No se ha de excluir el hecho de que las actuales discusiones y las futuras conduzcan a la limitación del uso de butiléteres terciarios en combustibles.
- 10 Dado que el uso de butiléteres como aditivo para combustibles ya no absorberá en el futuro la cantidad total de isobuteno, existe interés en otros métodos de separar el isobuteno a partir de mezclas C_4 bajo transformación química. La preparación de oligómeros del isobuteno y su separación a partir de la mezcla de C_4 residual es a este respecto una posibilidad muy prometedora.
- 15 En el documento EP 0 048 893 se expone un procedimiento para la preparación simultánea de oligómeros de isobuteno y alquil-terc.-butiléteres a partir de cortes C_4 en un reactor. Como catalizador se utiliza una resina intercambiadora de iones de carácter ácido, la cual está ocupada en parte con metales del séptimo y octavo grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos en forma elemental (etapa de oxidación 0). Los productos y los hidrocarburos C_4 que no han reaccionado se separan por destilación. En el caso de este procedimiento se pierde mediante la oligomerización aproximadamente el 8% de los butenos lineales. La pérdida de 1-buteno se encuentra en 7%. El inconveniente principal de este procedimiento es, sin embargo, que no se alcanza conversión de isobuteno completa alguna, de modo que el contenido en isobuteno en la fracción de hidrocarburos C_4 separada es demasiado alto como para poder obtener de ella un 1-buteno conforme a la especificación.
- 20
- 25 El documento US 5.723.687 describe asimismo un procedimiento para la preparación simultánea de oligómeros de isobuteno y MTBE o ETBE mediante reacción de un corte C_4 , por ejemplo refinado I, en presencia de metanol o etanol en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido en un reactor. En este caso, no se dan a conocer las pérdidas de 1-buteno. Lo desventajoso de este procedimiento es la escasa conversión de isobuteno que, conforme a los ejemplos, oscila sólo entre 78 y 94%.
- 30 El empleo de intercambiadores de iones modificados para la oligomerización de isobuteno se da a conocer en el documento DE 101 13 381. En este caso, se emplean, no obstante, corrientes con contenido en isobuteno que prácticamente no contienen otros compuestos insaturados tales como n-butenos.
- 35 En el documento DE 29 44 457 se describe un procedimiento para la preparación simultánea de oligómeros de isobuteno y MTBE a partir de cortes de hidrocarburos C_4 , por ejemplo refinado I. En este caso, en una primera etapa de reacción se oligomeriza 50 a 90% del isobuteno en un catalizador fuertemente ácido. El isobuteno restante se hace reaccionar en una segunda etapa de reacción con metanol para formar MTBE. Los productos de reacción y los hidrocarburos C_4 que no han reaccionado se separan por destilación. Este procedimiento tiene los siguientes inconvenientes:
- 40
- a) más del 30% de los butenos lineales se pierden por la oligomerización.
 - b) Las pérdidas de 1-buteno por oligomerización e isomerización ascienden a más de 33%.
 - c) En la mezcla de hidrocarburos C_4 remanente, el contenido en isobuteno se encuentra en más de 0,7%, es decir, a partir de esta mezcla no puede prepararse 1-buteno muy puro alguno con un contenido en
- 45 isobuteno menor que 1000 ppm.

A partir del documento DE-A-2944457 es conocido un procedimiento de una etapa para la preparación acoplada de oligómeros de buteno y MTBE a partir de corrientes de C_4 con contenido en isobuteno mediante oligomerización parcial de las corrientes con contenido en isobuteno y subsiguiente eterificación catalizada en condiciones ácidas del isobuteno restante para formar MTBE.

50

El documento EP A-1199296 enseña llevar a cabo la separación de isobuteno a partir de corrientes de C_4 mediante eterificación catalizada en condiciones ácidas del isobuteno con un alcohol para formar terc.-butiléteres en al menos dos etapas de reacción, realizándose la última etapa de reacción como una destilación reactiva. Con ello, se puede obtener un 1-buteno muy puro a partir de la mezcla liberada de isobuteno.

55

A partir del documento WO-A-02064531 se conoce un procedimiento para la preparación de diisobuteno muy puro mediante oligomerización de mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido sólida, en el que la resina intercambiadora de iones de carácter ácido comprende grupos ácido sulfónico cuyos protones están intercambiados en un 50 a 80% por iones de metales.

60

El documento EP-A-1074534 describe la realización de una oligomerización de isobuteno en presencia de MTBE o metanol, ascendiendo la relación molar del MTBE o bien del metanol a isobuteno a más de 0,1.

5 El documento EP-A-0081041 da a conocer la hidrogenación catalítica de hidrocarburos varias veces insaturados en una corriente de C₄ en presencia de monóxido de carbono en una concentración de 0,05 a 20 ppm en peso.

10 Dado que los procedimientos arriba mencionados no son satisfactorios en relación con el rendimiento en 1-buteno y/o con el contenido en isobuteno en la mezcla de hidrocarburos C₄ separada (refinado II), existía la misión de desarrollar un procedimiento mejorado.

15 Se ha encontrado ahora que el isobuteno puede ser separado por completo de una corriente de hidrocarburos C₄ ampliamente exenta de butadieno con sólo pequeñas pérdidas de butenos lineales, oligomerizando una parte del isobuteno en una primera etapa de reacción en catalizadores de carácter ácido, cuya actividad fue modificada mediante la adición de moderadores o intercambio de iones, y que en una segunda etapa de reacción se separa el isobuteno restante mediante reacción con alcohol para formar un terc.-butiléter en una columna de destilación reactiva.

20 A diferencia de los procedimientos conocidos, se pierde sólo una pequeña parte del 1-buteno presente en la mezcla mediante isomerización para formar los 2-butenos.

Objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento según la reivindicación 1.

25 Oligómeros de buteno en el sentido de la presente invención son, en particular, oligómeros de isobuteno tales como dímeros, trímeros o tetrámeros del isobuteno. En menor medida, estos oligómeros pueden también contener copolímeros con o de 1- o 2-butenos.

30 De manera preferida, los oligómeros de buteno preparados de acuerdo con la invención contienen más de 90% de oligómeros de isobuteno, de manera particularmente preferida la mezcla de oligómeros presenta 90 – 97% de oligómeros de isobuteno
1 – 8% de co-oligómeros de iso- y n-buteno y
0,1 – 2% de oligómeros de n-buteno.

35 Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir a partir de corrientes de C₄ no sólo los productos valiosos terc.-butiléter y oligómeros de isobuteno, sino también corrientes residuales exentas de isobuteno que se adecuan para la preparación de 1-buteno. Las corrientes residuales exentas de isobuteno contienen, junto a los componentes de la alimentación C₄ que no han reaccionado (por norma general, fracciones alifáticas C₄), ya sólo n-butenos, es decir 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. A partir de esta mezcla, se puede separar por destilación 1-buteno (el i-butano separado en este caso eventualmente junto con el 1-buteno puede ser separado de 1-buteno en una segunda etapa de destilación). Los 2-butenos remanentes, los cuales pueden contener eventualmente además 1-buteno, son de nuevo materiales de partida codiciados para la
40 preparación de oligómeros de buteno lineales en donde la presencia de isobuteno conduciría a grados de ramificación indeseablemente elevados.

45 Corrientes de C₄ con contenido en isobuteno adecuadas son, por ejemplo, fracciones ligeras de la gasolina de refinerías, fracciones C₄ de craqueadores (por ejemplo craqueadores con vapor de agua, hidrocrackeadores, craqueadores catalíticos), mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidratación de butanos, mezclas de la isomerización de la cadena principal de butenos lineales y mezclas formadas por metátesis de olefinas. Estas técnicas se describen en la bibliografía científica, K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 23-24; 65-99; 122-124.

50 Preferiblemente, se emplean fracciones C₄ de craqueadores con vapor de agua que se hacen funcionar de manera primaria para la producción de eteno y propeno y en los que como materias primas se emplean, por ejemplo, gases de refinería, nafta, gasóleo, LPG (siglas inglesas de gas de petróleo licuado) y NGL (siglas inglesas de gas natural licuado) o craqueadores catalíticos. Los cortes C₄ que resultan como producto secundario contienen, en función del proceso 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 típicos en isobuteno en la fracción C₄ se encuentran, en el caso de fracciones C₄ procedentes de craqueadores con vapor de agua, en 18 a 35%, en el caso de craqueadores catalíticos FCC, en 10 a 20%.

60 Para el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso separar hidrocarburos varias veces insaturados tales como 1,3-butadieno a partir de la mezcla de partida. Esto puede tener lugar según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante extracción, destilación extractiva o formación de complejos (véase K- Weissermel, H.J. Arpe,

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

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 dar ciclooctadieno, trimerización para dar ciclododecadieno, reacciones de polimerización o telomerización, el 1,3-butadieno puede ser separado, al menos en parte. Si como materia prima se empleó un corte C₄ del craqueo, queda en todos los casos una mezcla de hidrocarburos (refinado I o fracción C₄ de craqueo hidrogenada (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 los hidrocarburos varias veces insaturados contenidos en las corrientes de C₄ con contenido en isobuteno se hidrogenan catalíticamente antes de la oligomerización en la etapa a). En el caso de los hidrocarburos varias veces insaturados se trata principalmente de 1,3-butadieno; 1,2-butadieno, butenino y 1-butino están contenidos, en todo caso, en cantidades claramente inferiores. La hidrogenación puede tener lugar en un proceso de hidrogenación de una etapa o de varias etapas en la fase líquida en un contacto con paladio. Para reducir el contenido en 1,3-butadieno por debajo de 1000 ppm se trabaja en este caso en la última etapa de la hidrogenación con la adición de un moderador que aumenta la selectividad del contacto con paladio. Preferiblemente, como moderador se emplea monóxido de carbono que se añade en una proporción de 0,05 a 100 ppm en peso. El contenido en hidrocarburos varias veces insaturados no debería ascender en el producto de entrada de esta etapa a menos de 1%, preferiblemente a menos de 0,5%. En la bibliografía se conoce este tipo de hidrogenación selectiva de contenidos residuales de 1,3-butadieno bajo la denominación SHP (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, estas corrientes se hacen reaccionar en hidrogenaciones antepuestas. Estas hidrogenaciones se llevan a cabo preferiblemente en la fase líquida en un contacto con paladio. En función del contenido de hidrocarburos insaturados, la hidrogenación puede llevarse a cabo en varias etapas. Para la reacción de la fracción C₄ de craqueo procedente de un craqueador con vapor de agua con un contenido en 1,3-butadieno típicamente de 38 – 45% se ha acreditado una realización de la hidrogenación en dos etapas. En este caso, las etapas individuales o todas las etapas pueden estar equipadas con un retorno de producto parcial. De esta manera, en el producto de salida se pueden obtener concentraciones de 1,3-butadieno menores que 1%, de modo que puede tener lugar una reacción ulterior en una etapa del SHP.

Las mezclas de hidrocarburos empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención con isobuteno y butenos lineales presentan preferiblemente la siguiente composición:

Tabla 1						
Composiciones típicas de mezclas de hidrocarburos que se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención						
Componente	Craqueador con vapor de agua		Craqueador con vapor de agua		Craqueador catalítico	
	HCC ₄	HCC ₄ /SHP	Ref. I	Ref. I/SHP	CC ₄	CC ₄ /SHP
Isobutano [% en peso]	1 – 4,5	1 – 4,5	1,5 - 8	1,5 - 8	37	37
n-butano [% en peso]	5 – 8	5 – 8	6 - 15	6 - 15	13	13
t-buteno [% en peso]	18 - 21	18 – 21	7 - 10	7 - 10	12	12
1-buteno [% en peso]	35 – 45	35 – 45	15 – 35	15 - 35	12	12
Isobuteno [% en peso]	22 – 28	22 – 28	33 - 50	33 - 50	15	15
c-buteno [% en peso]	5 – 9	5 – 9	4 - 8	4 - 8	11	11
1,3-butadieno [ppm]	500 - 5000	0 – 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50
Explicación - HCC ₄ : típico para una mezcla de C ₄ que se obtiene a partir de la fracción C ₄ de craqueo de un craqueador con vapor de agua (Alta Severidad) después de la hidrogenación del 1,3-butadieno sin moderación adicional del catalizador. - HCC ₄ /SHP: composición de HCC ₄ en la que los restos de 1,3-butadieno continuaron reduciéndose en un SHP. - Ref. I (Refinado I): típico para una mezcla de C ₄ que se obtiene a partir de la fracción C ₄ de craqueo de un craqueador con vapor de agua (Alta Severidad) después de la separación del 1,3-butadieno, por ejemplo mediante una rectificación extractiva con NMP. - Ref. I/SHP: composición de Ref. I en la que los restos de 1,3-butadieno continuaron reduciéndose en un SHP. - CC ₄ : composición típica de una fracción C ₄ que se obtiene de un craqueador catalítico. - CC ₄ /SHP: composición de CC ₄ en la que los restos de 1,3-butadieno continuaron reduciéndose en un 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 ramal (asociación de varias instalaciones), es sin embargo posible que el refinado I o bien HCC₄ recorra, antes de la entrada en el procedimiento de acuerdo con la invención, una o varias de otras etapas del proceso. De este modo se puede realizar en cada caso un concepto global adaptado individualmente para el tratamiento con el portfolio de productos correspondiente.

Etapas del proceso típicas, que pueden estar antepuestas a los procedimientos de acuerdo con la invención, son un lavado con agua, purificación en adsorbedores, hidrogenación selectiva, síntesis de TBA, secado y destilación.

Lavado con agua

Mediante un lavado con agua pueden separarse, en su totalidad o en parte, componentes hidrófilos de la mezcla de hidrocarburos 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 se pueden separar en parte, a través de un lavado con agua, compuestos oxigenados (p. ej., acetona a partir de craqueadores FCC). La corriente de hidrocarburos con contenido en isobuteno está saturada con agua después de un lavado con agua. Con el fin de evitar la presencia de dos fases en las subsiguientes etapas del proceso en el reactor, la temperatura de reacción debería ser en el mismo aprox. 10°C superior a la temperatura del lavado con agua.

Adsorbedor

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

Hidrogenación selectiva (SHP)

Compuestos varias veces insaturados, contenidos todavía en pequeñas cantidades, en particular 1,3-butadieno, se continúan reduciendo mediante una hidrogenación selectiva ulterior (véase el documento EP 0 081 041; Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73). El SHP puede hacerse funcionar tanto como parte de una hidrogenación de butadieno (véase antes) o como una etapa del proceso independiente.

Síntesis de TBA

Partes del isobuteno pueden hacerse reaccionar con agua para formar terc.-butanol (TBA). Procedimientos para la preparación de TBA a partir de mezclas hidrocarbonadas con contenido en isobuteno son estado conocido de la técnica (compárese, por ejemplo, Erdöl, Erdgas, Kohle, 1987, 103, 486). El TBA se emplea, por ejemplo, como disolvente, pero también se utiliza, mediante retro-disociación en isobuteno y agua, para la preparación de isobuteno muy puro.

Secado

El agua eventualmente contenida en la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, que puede proceder, por ejemplo, del lavado con agua o de la síntesis de TBA, puede separarse mediante procedimientos de secado conocidos. Procedimientos adecuados son, por ejemplo, la separación destilativa del agua en forma de azeótropo. En este caso, se puede aprovechar a menudo un azeótropo con hidrocarburos C₄ contenidos, o se añaden agentes de arrastre.

El secado de la mezcla de hidrocarburos puede ser ventajoso por diversos motivos, por ejemplo la reducción de la formación de alcoholes (principalmente alcohol terc.-butílico) en la oligomerización/eterificación, el impedimento de una moderación con agua (incontrolada) en la oligomerización de buteno, el evitar problemas técnicos mediante separación de agua o hielo a bajas temperaturas (p. ej. almacenamiento intermedio).

Destilación

5 Etapas de destilación pueden utilizarse, 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 diferentes concentraciones de isobuteno. Esto puede tener lugar tanto directamente con el refinado I o bien el HCC₄ o después de haber recorrido una o varias de otras etapas del proceso. Mediante destilación directa del refinado I o bien del HCC₄ es posible, por ejemplo, una separación en una fracción empobrecida en 2-butenos y n-butano y enriquecida en isobuteno.

Oligomerización de acuerdo con la invención conforme a la etapa a

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

15 Debido a esta elevada complejidad de separación se prefiere la oligomerización parcial del isobuteno en catalizadores heterogéneos sólidos que, además, están dispuestos a menudo en un lecho fijo, de modo que se suprime una compleja separación del catalizador.

20 En calidad de catalizadores sólidos pueden emplearse sustancias de carácter ácido que no sean solubles en la mezcla de precursor/producto. La mayoría de estos catalizadores pertenecen a uno de los siguientes grupos:

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

Debido a la elevada selectividad para la formación de oligómeros de isobuteno y debido a la escasa formación de subproductos se utilizan preferiblemente como catalizador resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido.

30 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 co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, como etapa previa para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos sulfo se utilizan los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno. Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o bien contracción y capacidad de intercambio pueden variarse mediante el proceso de preparación. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosa o en forma de esponja. Resinas de carácter fuertemente ácido del tipo de estireno-divinilbenceno se venden, 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.

45 La capacidad de intercambio de iones de las resinas presentes por completo en la forma H^+ oscila típicamente entre 1 y 2, en particular entre 1,5 y 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 los poros asciende preferiblemente a 30 hasta 60 ml/g, en particular a 40 hasta 50 ml/g (referido a la resina húmeda usual en el comercio).

El tamaño de los granos de la resina oscila preferiblemente entre 500 μm y 1500 μm , en particular entre 600 μm y 1000 μm .

55 La granulometría puede elegirse en un intervalo más estrecho o más amplio. Así, por ejemplo, pueden emplearse resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de grano muy unitario (resinas monodispersas).

Puede ser ventajoso emplear en reactores que son recorridos con elevadas velocidades lineales, para reducir la presión diferencial, un grano mayor y emplear en reactores que son recorridos con una velocidad lineal baja, para conseguir la conversión óptima, un grano menor.

60 Opcionalmente, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse como 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 posibilita ciertamente la oligomerización del isobuteno, pero apenas cataliza la co-oligomerización de isobuteno con butenos lineales, la oligomerización de los butenos lineales así como la isomerización de los butenos lineales. Además, el desprendimiento de calor en el reactor se ajusta a un valor técnicamente bien controlable.

El ajuste de la actividad del catalizador deseada puede suceder con ayuda de moderadores. Estas sustancias son conducidas junto con el precursor a través del catalizador. Como moderador pueden emplearse, por ejemplo, agua, alcoholes tales como alcohol terc.-butilico (TBA), metanol, isononanol o etanol, o éteres tales como terc.-butilmetiléter (MTBE), 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. Se han acreditado en este caso 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 es conveniente emplear como moderador aquel alcohol que se emplee para la eterificación del isobuteno en la segunda etapa de reacción, o el éter que resulta en la segunda etapa de reacción, por ejemplo metanol o MTBE.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean para la oligomerización, además, resinas intercambiadoras de iones sulfonadas sólidas que presentan la actividad deseada sin la adición de moderadores. Éstas son, en particular, resinas intercambiadoras de iones parcialmente neutralizadas, en las que 1 a 60%, preferiblemente 1 a 30%, de manera muy particularmente preferida 5 a 15% de los protones ácidos de los grupos ácido sulfónico han sido intercambiados por iones metálicos. Como iones metálicos que reemplazan a los protones pueden utilizarse iones de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, de metales de transición (iones de metales de los Grupos 1 – 12 tales como iones cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc) e iones aluminio, así como iones del Grupo de los lantánidos (tierras raras). Preferiblemente, para ello se emplean iones de metales alcalinos, en particular iones sodio. También es posible que la resina intercambiadora de iones esté cargada con dos o varios iones de metales diferentes.

Para la preparación de las resinas intercambiadoras de iones parcialmente neutralizadas pueden aplicarse diferentes procedimientos, todos los cuales están descritos en la bibliografía científica. Si la resina intercambiadora de iones se presenta en la forma H^+ , pueden intercambiarse protones por iones de metales. Si la resina se presenta como sal de metal, pueden reemplazarse iones de metales con ayuda de ácidos por protones. En principio, este intercambio de iones puede tener lugar tanto en suspensión orgánica como en suspensión acuosa.

En un procedimiento sencillo, por ejemplo la resina intercambiadora de iones en la forma H^+ es suspendida con tal cantidad de líquido que se forma una suspensión bien agitable. A ello se aporta dosificadamente una disolución que contiene los iones deseados. Después de realizado el intercambio de iones, la resina intercambiadora de iones parcialmente intercambiada es lavada y secada.

La cantidad de disolvente para la suspensión de la resina intercambiadora de iones se encuentra típicamente en uno a diez veces el volumen propio de la resina intercambiadora de iones. Para la preparación de la disolución con el tipo de iones deseado, que es aportado dosificadamente, es aconsejable elegir un disolvente que sea miscible con el disolvente en el que está suspendida la resina. Es conveniente utilizar disolventes iguales.

El intercambio de iones tiene lugar preferiblemente en un intervalo de temperaturas de 10 a 100°C, de manera particularmente preferida a 20 hasta 40°C. El intercambio ha concluido, por norma general, al cabo de a lo sumo 24 horas. Después del intercambio de iones, el catalizador se separa de la disolución, p. ej., mediante decantación o filtración, y opcionalmente a continuación se lava con un disolvente. Es conveniente utilizar el mismo disolvente en el que estaba suspendido el catalizador.

Es ventajoso secar el catalizador húmedo, por una parte con el fin de hacerle manipulable (susceptible de fluir) y, por otra parte, para mantener bajas, en los primeros días después del arranque del reactor, las impurezas del producto por el disolvente adherido o sus productos consecutivos de la reacción. El secado puede tener lugar en vacío o en una corriente de gas inerte, por ejemplo en una corriente de nitrógeno. Las temperaturas de secado oscilan típicamente entre 10 y 120°C.

Una vía preferida para la preparación de los catalizadores utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención es el intercambio de protones por iones de metales en fase acuosa, el lavado de la resina intercambiadora de iones parcialmente intercambiada con agua y el subsiguiente secado.

Los iones, con los que debe ser cargada la resina, pueden presentarse en forma de disoluciones de hidróxidos, o sales de ácidos orgánicos o inorgánicos. En el caso de sales de ácidos polibásicos pueden emplearse también sales de carácter ácido. Asimismo, pueden utilizarse compuestos con otros restos orgánicos tales como, por ejemplo, alcoholatos o acetilacetatos.

Como fuente para los iones de metales se emplean preferiblemente hidróxidos de metales y sales de ácidos inorgánicos. Muy particularmente preferido es el empleo de hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo hidróxido de sodio), haluros de metales alcalinos (por ejemplo cloruro de sodio), sulfatos de metales alcalinos (por ejemplo sulfato de sodio), nitratos de metales alcalinos (por ejemplo nitrato de sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos y nitratos de metales alcalinotérreos.

Según el modo de proceder arriba descrito, pueden prepararse en función del grado de intercambio, del tipo de iones y de la resina, catalizadores de diferente actividad y selectividad.

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 diferente actividad, dispuestos en capas. Si se utiliza más de un reactor, los distintos reactores 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 tandas o, preferiblemente, en reactores que trabajan de forma continua que habitualmente pasan a emplearse en el caso de reacciones de contacto sólido/líquido. En el caso de utilizar reactores de corriente que trabajan de forma continua se hace uso la mayoría de las veces, pero no de manera 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 und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1974, 27, cuaderno 5, página 240).

Cuando se utiliza un reactor de corriente en lecho fijo, el líquido puede fluir de manera 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 en el mismo sentido o en sentido opuesto. Además, es posible hacer funcionar el reactor bajo el retorno de producto o en un paso continuo.

En el caso de utilizar reactores de tubos, la relación de longitud a diámetro de la carga de catalizador puede variarse, ya sea mediante las dimensiones geométricas del reactor o mediante su grado de llenado. En el caso de una cantidad de contacto y carga (LHSV – siglas inglesas de velocidad espacial horaria de líquido) iguales, pueden alcanzarse por consiguiente, diferentes velocidades de los tubos 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 10°C superior que la temperatura a la entrada del reactor. En el caso de un funcionamiento adiabático de los reactores es conveniente, por norma general, conectar en serie varios reactores y realizar una refrigeración entre los reactores. Reactores que son adecuados para un funcionamiento politrópico o prácticamente isotérmico son, por ejemplo, reactores de haces de tubos, calderas con agitador y reactores de tipo bucle.

Es posible, combinar varios reactores, también de diferentes tipos constructivos. Además, es posible hacer funcionar reactores bajo retorno del producto.

Las temperaturas a las que se hace funcionar la oligomerización oscilan entre 5 y 160°C, preferiblemente entre 40 y 110°C.

La reacción puede tener lugar con y sin la adición de un disolvente adicional. Como 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 peso, preferiblemente a 0 hasta 30% en peso.

La reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una presión igual o por encima de 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 bares mayor que la presión de vapor de la mezcla de reacción, con el fin de evitar problemas de evaporación en los reactores.

5 También, cuando la reacción se lleva a cabo a una presión a la que la mezcla de reacción no se presenta por completo en forma líquida (por ejemplo en una destilación reactiva o en el caso de variantes del procedimiento análogamente 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 catalizador "húmedo", es decir, humectado con líquido.

10 La conversión total de isobuteno en oligómeros puede ajustarse a través del tipo y la cantidad del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción ajustadas y del número de los reactores. En el procedimiento de acuerdo con la invención se oligomeriza 50 a 95% del isobuteno contenido en el precursor, en particular 60 a 90%.

15 La mezcla de reacción de la oligomerización parcial de isobuteno puede elaborarse de manera diferente. La mezcla es conducida directamente a la eterificación, o antes de la eterificación se separan los oligómeros de buteno. La separación de los oligómeros y, eventualmente, de hidrocarburos con 5 a 7 átomos de carbono tiene lugar convenientemente mediante destilación.

20 La fracción de oligómeros separada contiene principalmente hidrocarburos C_8 . Ésta puede contener, junto al diisobuteno, también codímeros y oligómeros superiores (C_{12} , C_{16}). Esta fracción se puede separar en otras etapas de destilación. Así, por ejemplo, es posible separar una fracción con diisobuteno muy puro con el fin de emplear ésta por separado, por ejemplo para síntesis químicas. Para el empleo como componente de combustible para motores Otto puede ser necesario separar componentes de alto punto de ebullición (preferiblemente un punto de ebullición $> 220^\circ\text{C}$).

25 También es posible hidrogenar en su totalidad o en parte los oligómeros de buteno, en particular las olefinas C_8 . Métodos para la hidrogenación de los productos de la oligomerización para dar las correspondientes parafinas son ampliamente 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.

30 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. En calidad de catalizadores de hidrogenación se prefieren catalizadores con 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 oscila preferiblemente en el intervalo de 10 a 250°C , y la presión entre 1 y 100 bares.

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

40 La mezcla de hidrocarburos C_4 empobrecida en isobuteno se hace reaccionar en el procedimiento de acuerdo con la invención en una segunda etapa de reacción (etapa b), en la que se separa el isobuteno restante mediante reacción por adición de alcohol al correspondiente éter terciario. A esta mezcla de hidrocarburos C_4 se pueden añadir por mezcladura, en caso necesario, además, hidrocarburos C_4 pobres en isobuteno adicionales (por ejemplo refinado II, eventualmente adquirido en el comercio). Estas corrientes pueden proceder de otros procesos, por ejemplo de una síntesis de TBA o de una separación de isobuteno a través de hidroisomerización/destilación (véase el documento EP 1 184 361).

45 La eterificación del isobuteno se lleva a cabo como una reacción catalizada en condiciones ácidas. Como alcoholes se emplean para ello alcoholes primarios, secundarios, monovalentes o polivalentes, con 1 a 5 átomos de C, preferiblemente metanol o etanol.

50 Con el fin de alcanzar una conversión casi completa del isobuteno residual, la adición del alcohol al isobuteno se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter ácido en al menos dos etapas de reacción, en donde la última etapa de reacción se lleva a cabo como destilación reactiva. En el o los reactores previos se prepara primero en un catalizador de carácter ácido una mezcla de reacción a partir de la corriente de C_4 pobre en isobuteno y alcohol, mezcla que, en relación con su concentración en isobuteno, alcohol y terc.-butiléter, se encuentra próxima al equilibrio termodinámico. Por norma general, éste se encuentra, por ejemplo para metanol/MTBE, en una conversión de isobuteno entre 94 y 96%. Esta mezcla se alimenta a la columna de destilación reactiva en donde se hace reaccionar otra parte del isobuteno para formar éter.

60 El o los reactores previos en los que se hace reaccionar el alcohol con el isobuteno hasta cerca de su equilibrio termodinámico pueden ser reactores de lecho fijo habituales (reactores de haces de tubos, reactores de bucle).

Pueden ser hechos funcionar con o sin retorno parcial, enfriándose eventualmente la corriente de retorno.

Los reactores se hacen funcionar de manera habitual a 30 hasta 110°C y a 5 hasta 50 bares_{abs} (bara). Dado que el equilibrio termodinámico entre el alcohol/isobuteno y el éter a baja temperatura se encuentra predominantemente del lado del éter, en el caso de emplear varios reactores previos se prefiere hacer reaccionar el primero de los reactores a una temperatura superior (elevada velocidad de reacción) que la de los siguientes (aprovechamiento de la posición de equilibrio).

Como catalizador se emplea tanto en el reactor previo como también en la columna de destilación reactiva una sustancia sólida que no es soluble ni en la mezcla de sustancias de partida ni en la mezcla de productos, con centros de carácter ácido en su superficie. El catalizador no debe entregar, bajo condiciones de reacción, sustancias de carácter ácido a la mezcla de productos, ya que esto conduciría a pérdidas en el rendimiento.

En la columna de destilación reactiva, el catalizador está integrado en el empaque, por ejemplo KataMax[®] (documento EP 0 428 265), KataPak[®] (documento EP 0 396 650) o MultiPak[®] (modelo de utilidad N° 298 07 007.3) o polimerizado en cuerpos moldeados (documento US 5 244 929).

Para la actividad de los catalizadores se cumple que, bajo condiciones reacción, determinan la adición de alcohol a isobuteno, pero apenas la adición a butenos lineales. Además, apenas deben catalizar la oligomerización de butenos lineales y la formación de dialquileter a partir de dos moléculas del alcohol empleado. En relación con un elevado rendimiento en 1-buteno, la actividad para el ajuste en equilibrio entre los butenos lineales debería ser pequeña.

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

Un grupo de catalizadores de carácter ácido preferido en el procedimiento de acuerdo con la invención son resinas intercambiadoras de iones sólidas con grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, los co-oligómeros que se forman por la reacción de estireno con divinilbenceno se utilizan como precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos ácido sulfónico. Las resinas pueden producirse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Resinas de carácter fuertemente ácido del tipo estireno-divinilbenceno se venden, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite C20 Duolite C26, Amberlyst A15, Amberlyst A35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611, K2621, OC 1501.

Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o bien contracción y capacidad de intercambio, pueden variarse mediante el proceso de preparación.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse en su forma H. Se emplean preferiblemente resinas macroporosas tales como, por ejemplo, Lewatit SCP 118, Lewatit SCP 108, Amberlyst A15 o Amberlyst A35, K2621. El volumen de poros asciende 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 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, por ejemplo, pueden emplearse resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy unitario (resinas monodispersas). La capacidad de los intercambiadores de iones asciende, referido a la forma de suministro, a 0,7 – 2,0 mol/l, en particular a 1,1 – 2,0 mol/l.

La reacción del isobuteno residual con alcohol para dar el correspondiente butiléter terciario tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 10 – 140°C. En este caso, el alcohol se emplea en exceso.

En particular, el isobuteno residual se separa mediante reacción con metanol para formar MTBE. En este caso, se procede particularmente de manera a como se describe en el documento DE 101 02 082. La mezcla de hidrocarburos C₄ pobre en isobuteno se alimenta al reactor previo junto con metanol. Allí se forma una mezcla en la que el isobuteno, metanol y MTBE se encuentran en equilibrio o casi en equilibrio. Esta mezcla de reacción se introduce en la columna de destilación reactiva.

En el producto de entrada a la columna de destilación reactiva puede estar contenido más metanol que el que se utiliza para la reacción completa del isobuteno todavía presente. El exceso de metanol debería, sin embargo,

5 limitarse de modo que, por una parte, esté presente una cantidad suficiente de metanol para el azeótropo que se forma a partir de metanol e hidrocarburos C₄ y, por otra parte, no en tanta cantidad como para que el metanol accediera al producto de sumidero, de modo que se obtiene un MTBE conforme a la especificación (contenido en metanol preferiblemente por debajo de 5000 ppm en peso). Esto se cumple, no obstante, no sólo cuando previamente se separaron los oligómeros. De lo contrario, se obtiene una mezcla a base de MTBE y oligómeros.

10 Opcionalmente, cuando el contenido en metanol en el producto de entrada a la columna se encuentra por debajo del valor admitido máximo, puede aportarse por mezcladura metanol adicional. Además de ello, en la cabeza de la columna de destilación reactiva puede tener lugar una alimentación de metanol a través de un dispositivo separado.

15 En la columna de destilación reactiva, la zona por encima de empaque de catalizador se compone de 5 a 20, en particular de 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 empaque. La zona de separación por debajo del catalizador comprende 12 a 36, en particular 20 a 30 platos.

La temperatura del producto de entrada de la columna oscila, independientemente de su composición, de la presión de reacción en la columna y del rendimiento, entre 50°C y 80°C, preferiblemente entre 60°C y 75°C.

20 La temperatura media en la zona del catalizador asciende, dependiendo 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 cabeza de la columna, de 3 a 15, preferiblemente de 5 bara a 9 bara, en particular de 7 bara a 8,5 bara.

25 La solicitud hidráulica en el empaque catalítico de la columna asciende preferiblemente a 10% hasta 110%, preferiblemente a 20% hasta 70% de su carga del punto de anegación. Por solicitud hidráulica de una columna de destilación se entiende la solicitud 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 solicitud superior caracteriza la solicitud máxima por parte del vapor y el líquido de retorno, por encima de la cual disminuye el efecto de separación como consecuencia del arrastre o de la obturación del líquido de retorno por parte de la corriente de vapor ascendente. El límite de solicitud inferior caracteriza la solicitud mínima por debajo de la cual disminuye el efecto de separación o se destruye como consecuencia de un flujo irregular o de una marcha en vacío de la columna – p. ej. de los platos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", pág. 626, VEB Deutscher Verlag für Gundstoffindustrie).

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

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

45 La relación de retorno óptima depende del rendimiento de la composición del producto de entrada de la columna y de la presión de la columna. Sin embargo, siempre se encuentra en los límites arriba mencionados. En el destilado de la destilación reactiva se obtienen concentraciones residuales de isobuteno en el refinado II (denominación habitual de mezcla de hidrocarburos C₄ liberada de 1,3-butadieno e isobuteno) menor que 1000, preferiblemente de 500, de manera particularmente preferida menor que 300 ppm en peso (referido a la mezcla C₄ en el destilado).

50 Si los oligómeros de buteno se separan con metanol antes de la reacción, el producto de sumidero de la columna de destilación reactiva se compone preferiblemente de MTBE. Preferiblemente, contiene menos de 2500 ppm en peso de metil-sec-butil-éter y menos de 2500 ppm en peso de hidrocarburos C₈.

55 El producto de cabeza de la destilación reactiva puede separarse de nuevo en una mezcla de hidrocarburos C₄ y metanol, conteniendo la mezcla de hidrocarburos C₄ preferiblemente menos de 0,5 ppm en peso de MTBE y/o TBA.

60 El metanol puede separarse, p. ej., mediante extracción con agua. En el caso de que trazas de butadieno ya no hubiesen sido separadas antes de oligomerización de buteno, pueden separarse a partir del refinado II así obtenido, mediante hidrogenación selectiva (SHP). La mezcla de hidrocarburos C₄, obtenida a partir de la destilación reactiva y liberada eventualmente de metanol, puede continuar separándose por destilación. Para ello

se ofrecen dos vías preferidas:

1. Separación en una fracción de cabeza que contiene 1-buteno e isobutano y en una fracción de sumidero que contiene n-butano, 2-butenos y eventualmente cantidades residuales de 1-buteno. De la fracción de cabeza puede separarse el isobutano en una destilación ulterior, de modo que queda 1-buteno muy puro o
- 5 2. separación del isobutano y eventualmente de otros compuestos de bajo punto de ebullición en una primera etapa de destilación, quedando en el sumidero 1- buteno, 2-butenos y n-butano. A partir del producto de sumidero puede obtenerse en una destilación ulterior 1-buteno en calidad de compuesto de bajo punto de ebullición.

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

15 El 1-buteno puro, preparado de este modo contiene menos de 1000 ppm en peso de isobuteno y es un producto intermedio de gran demanda. Se emplea, por ejemplo, como comonomero en la preparación de polietileno (LLDPE o HDPE), así como de polímeros mixtos de etileno y propileno. Además, encuentra aplicación como agente de alquilación y es material de partida para la preparación de butan-2-ol óxido de buteno, valeraldehído.

Otro uso del refinado II preparado de acuerdo con la invención y casi exento de isobuteno es la preparación de oligómeros de n-buteno, en particular según el proceso Octol.

20 Los hidrocarburos que quedan después de la separación o bien reacción de los butenos lineales a partir del refinado II pueden elaborarse eventualmente después de la hidrogenación (proceso de saturación completa CSP) para formar isobutano y n-butano.

25 El terc.-butiléter que resulta en la destilación reactiva como producto de sumidero puede aprovecharse para diferentes fines. Junto al empleo como componente para combustibles Otto, encuentra por ejemplo uso como disolvente. Mediante la retro-disociación del terc.-butiléter se puede obtener isobuteno de elevada pureza.

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

35 La retro-disociación de MTBE para la obtención de isobuteno se describe, por ejemplo, en el documento DE 100 20 943. La pureza obtenida en este caso del isobuteno depende, entre otros, de la porción de metil-sec.-butiléter en el MTBE. En función de los requisitos se emplea para la retro-disociación, por lo tanto, un MTBE intensamente pre-purificado de manera diferente.

40 Si antes de la eterificación no se separan los oligómeros, en la columna de destilación reactiva resulta un producto de sumidero que contiene MTBE y los oligómeros. Esta mezcla puede utilizarse como tal o, después de la hidrogenación de los dobles enlaces olefinicos, como componente combustible. Opcionalmente, esta mezcla se puede fraccionar. Las fracciones individuales se utilizan entonces tal como ya se ha descrito.

45 Con ayuda de las figuras Fig. 1 y Fig. 2 se explican esquemáticamente con mayor detalle dos formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, sin que la invención deba limitarse a estos tipos de realización. En las representaciones esquemáticas sólo se representan las etapas esenciales. Se renuncia, con el fin de una mejor perspectiva, a la representación de corrientes habituales para la técnica del procedimiento tales como, p. ej., corrientes de agua de refrigeración, corrientes de circuito, retornos de catalizador o retro-alimentaciones y/o sistemas de aparatos habituales tales como, p. ej., intercambiadores de calor o separadores.

50 En el caso del procedimiento representado esquemáticamente en la Fig. 1, se alimenta una corriente de hidrocarburos C₄ **1** con contenido en isobuteno y 1,3-butadieno en uno o varios reactores en los que se lleva a cabo una hidrogenación de butadieno **2**. En estos reactores se alimenta, además, hidrógeno **3** para la hidrogenación. El producto de salida expulsado del reactor es transferido a un segundo reactor para la hidrogenación selectiva **4** del butadieno residual, en el que de nuevo se alimenta hidrógeno **5**. El producto de salida del reactor de **4** se transfiere al reactor para la oligomerización de buteno **6**, en el que principalmente se hace reaccionar el isobuteno para formar dímeros, trímeros y tetrámeros. El producto de salida de este reactor se transfiere a una columna de destilación **7** en la que se separan los oligómeros de buteno en forma de producto de sumidero **8**. Por encima de la cabeza de la columna **7** se conduce la corriente de sustancias liberadas de oligómeros de buteno en un intercambiador de calor en el que se condensan los componentes condensables. En parte, éstos son devueltos como retorno a la cabeza de la columna **7**. Componentes no condensables en el

60 intercambiador de calor se aportan para un aprovechamiento ulterior en forma de una corriente gaseosa de gas de

escape **17**. El destilado de la columna **7** se alimenta junto con metanol **10** adicional a la etapa de lecho fijo de MTBE **9**, con el que el isobuteno todavía presente en el catalizador de lecho fijo se hace reaccionar para formar MTBE. El producto de salida de la etapa de lecho fijo se alimenta por debajo del empaque reactivo **12** a una columna de destilación reactiva **11**. En el sumidero de la columna se recoge una corriente que presenta MTBE **14**, mientras que el producto de cabeza es conducido a un intercambiador de calor en el que los componentes condensables se condensan en forma de corriente de n-buteno exenta de isobuteno. Ésta se devuelve en parte como retorno a la cabeza de la columna **11** y se expulsa del proceso en forma de la corriente **13**. Las porciones del producto de cabeza no condensables en el intercambiador de calor se aportan para un aprovechamiento ulterior en forma de corriente gaseosa de gas de escape **18**.

El procedimiento representado esquemáticamente en la Fig. 2 se diferencia del procedimiento representado en la Fig. 1 en que, en lugar de la hidrogenación de butadieno **2**, se lleva a cabo una separación de butadieno **15**, por ejemplo una destilación extractiva, a través de la cual se separa de la corriente de hidrocarburos C₄ **1** con contenido en isobuteno una gran parte del 1,3-butadieno **16**. La corriente empobrecida en butadieno procedente de la separación de butadieno **15** se transfiere a continuación a un reactor para la hidrogenación selectiva **4** del butadieno residual y luego se continúa elaborando como en la Fig. 1.

Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención sin limitar el alcance de las reivindicaciones.

Ejemplos

Se reprodujeron en el laboratorio las distintas etapas de procedimiento para el tratamiento de una corriente de fracciones C₄ de craqueo (CC₄) análogamente el procedimiento representado en la Figura 1.

Ejemplo 1 – Hidrogenación selectiva de butadieno

Una mezcla de hidrocarburos (HC) con la composición indicada en la Tabla 2 se hidrogena a través de un catalizador de paladio heterogéneo en un reactor de lecho fijo. La hidrogenación análogamente al documento EP 0 523 482 se lleva a cabo en dos reactores de lecho fijo que son hechos funcionar en serie y que en cada caso están equipados con un separador y un circuito para el líquido. En cada uno de los circuitos para el líquido está instalado un refrigerador, con el fin de poder evacuar el calor de la reacción de la hidrogenación.

El hidrógeno necesario para la reacción se aportó a los reactores de manera correspondiente a la cantidad de 1,3-butadieno a reaccionar. La LHSV a lo largo de toda la instalación ascendió a 8,5 t/(m³h).

Los datos en porcentaje de los análisis se han de leer como % en masa.

1ª etapa	Temperatura de entrada en el reactor	29°C
	Presión	14 bara
	Catalizador	Pd al 0,5% sobre Al ₂ O ₃
2ª etapa	Temperatura de entrada en el reactor	45°C
	Presión	9 bara
	Catalizador	Pd al 0,5% sobre Al ₂ O ₃

Tabla 2 – Análisis del producto de entrada y del producto de salida de la hidrogenación de butadieno

	Alimentación	Producto de salida 1ª etapa	Producto de salida 2ª etapa
50	HC C3 [%]	n.o., < 0,1	n.o., < 0,1
	iso-butano [%]	2,3	2,3
	n-butano [%]	5,5	6,3
	trans-buteno [%]	4,9	19,7
	1-buteno [%]	15,9	40,4
55	iso-buteno [%]	24,8	24,8
	cis-buteno [%]	4,0	6,1
	1,2-butadieno [%]	0,2	n.o., < 0,1
	1,3-butadieno [%]	41,4	0,2
	butenino [%]	0,75	n.o., < 0,1
60	1-butino [%]	0,2	n.o., < 0,1

n.o. = debajo del límite de detección

Ejemplo 2 – SHP, reducción adicional del contenido en 1,3-butadieno

5 Cantidades residuales de 1,3-butadieno, que todavía están contenidas en la mezcla de hidrocarburos C₄, pueden reducirse en una etapa de hidrogenación adicional. Mediante la adición de pequeñas cantidades de monóxido de carbono se aumenta en este caso la selectividad del catalizador de paladio.

10 El ensayo se llevó a cabo con dos materias primas diferentes. El producto de entrada indicado bajo 2b corresponde a una composición tal como se obtiene de un proceso según el Ejemplo 1 (hidrogenación del 1,3-butadieno contenido en la fracción C₄ de craqueo). El producto de entrada 2a representa una mezcla de hidrocarburos C₄, que se obtiene después de una separación del 1,3-butadieno a partir de la fracción C₄ de craqueo (Fig. 2).

15 Las mezclas de HC con la composición indicada en la Tabla 3 se solicitan con 85 ppm de hidrógeno y 2 ppm de monóxido de carbono. La hidrogenación tuvo lugar en un reactor de lecho fijo bajo las siguientes condiciones.

temperatura: 40°C (isotérmica)
 presión: 13 bara
 LHSV: 35 (l/l*h))
 20 catalizador: Pd al 0,5% sobre soporte de γ -Al₂O₃

Tabla 3 – Análisis del producto de entrada y del producto del SHP (proceso de hidrogenación selectiva)

Ejemplo	Producto de entrada 2a	Producto de salida 2a	Producto de entrada 2b	Producto de salida 2b
25	HC C3 [%]	0,0	0,0	< 0,1
	iso-butano [%]	3,9	3,9	2,3
30	n-butano [%]	9,5	9,5	5,9
	trans-buteno [%]	8,5	8,6	17,6
	1-buteno [%]	27,6	27,7	40,9
	iso-buteno [%]	43,1	43,1	24,8
	cis-buteno [%]	6,9	6,9	8,2
35	1,2-butadieno [ppm]	< 100	n.o.	< 1
	1,3-butadieno [ppm]	2176	3	1960
	butenino [ppm]	n.o.	n.o.	12
	1-butino [ppm]	n.o.	n.o.	56

40 n.o. = debajo del límite de detección

Ejemplo 3 – Oligomerización de isobuteno y destilación

45 La oligomerización del isobuteno tuvo lugar en un reactor de tubos de una longitud de 200 cm (enrollado en espiral), diámetro interno 6 mm. El tubo es regulado en temperatura desde el exterior a través de un baño de aceite. Como catalizador se emplearon 54 ml de Amberlyst 15 de la razón social Rohm & Haas. Antes del empleo, el catalizador se lavó con agua y a continuación con metanol. El reactor se hizo funcionar a través de un presostato en la salida del reactor a 22 bara constantes. Después de la puesta en funcionamiento, la instalación de ensayo se hizo funcionar durante 24 horas y se desechó el producto. Después, se recogió el producto de la instalación durante 100 horas y se destiló en una columna de laboratorio. Las fracciones obtenidas en este caso se analizaron mediante cromatografía de gases. En la Tabla 4 se recopilan las condiciones de funcionamiento, las composiciones de los precursores y los análisis de la fracción C₄ y de la fracción C₈. En este caso significan

50 - conversión de isobuteno: proporción de isobuteno que se hizo reaccionar en el reactor
 - selectividad C₈: selectividad con la que se forman hidrocarburos C₈ (dímeros de los butenos) en la
 55 reacción.
 - el valor indicado bajo el análisis de C₈ para 2,4,4-trimetilpenteno indica qué proporción (porcentaje en masa) tienen los dímeros del isobuteno en la fracción C₈.

60 Se llevaron a cabo dos ensayos (3a, 3b) con productos de entrada de distinta composición. En cada uno de los ensayos se utilizó catalizador de reciente aportación.

Tabla 4 – Condiciones de la reacción y análisis de la oligomerización de isobuteno

Ensayo N°		3a	3b
Temp. del baño de calor	(°C)	62,5	62,5
Producto de entrada al reactor	(kg/h)	0,300	0,306
Análisis del producto de entrada			
Propeno	(%)	0,01	0,00
iso-butano	(%)	2,22	2,07
n-butano	(%)	10,32	9,20
trans-buteno	(%)	25,83	9,21
1-buteno	(%)	2,92	27,10
iso-buteno	(%)	45,84	46,12
cis-buteno	(%)	12,67	5,825
Resto	(%)	0,20	0,48
Producto de salida análisis de la fracción C4 (normalizado al 100% de C4)			
iso-butano	(%)	4,16	3,74
n-butano	(%)	17,41	15,77
trans-buteno	(%)	42,41	16,84
1-buteno	(%)	4,84	42,67
iso-buteno	(%)	11,71	9,75
cis-buteno	(%)	19,21	10,66
Resto	(%)	0,25	0,58
Conversión de isobuteno			
	(%)	84,33	87,38
Selectividad de C8	(%)	77,82	77,91
Análisis de la fracción C8 (normalizado al 100% de C8)			
2,4,4-tri-Me-penteno	(%)	91,40	92,60

Ejemplo 4 – Oligomerización de isobuteno en el intercambiador de iones parcialmente neutralizado

5 a) Preparación de un catalizador parcialmente neutralizado, ajuste de la capacidad de ácido

El intercambiador de iones empleado de la razón social Rohm und Haas (Amberlyst 15) tenía una capacidad de ácido original de 1,7 mol H⁺/l. Para el ajuste de la actividad deseada se neutralizó el 40% de los centros de carácter ácido.

10 Para ello 1000 ml de la resina intercambiadora de iones se suspendieron en 1000 ml de agua totalmente desalada y, bajo agitación, se añadió gota a gota una disolución a base de 27,2 g de hidróxido de sodio (0,68 mol) y 500 ml de agua totalmente desalada en una hora en el intervalo de temperaturas de 20 a 40°C. Se continuó agitando durante 5 min, y después la resina intercambiadora de iones se lavó hasta neutralidad tres veces con 1000 ml de agua totalmente desalada. La subsiguiente medición de la capacidad del intercambiador de iones parcialmente neutralizado proporcionó 1,00 +/- 0,03 mol H⁺/l. El catalizador se secó antes del empleo durante 15 h a 70°C.

b) Oligomerización

20 La oligomerización del isobuteno tuvo lugar análogamente al Ejemplo 3. Se emplearon 51 ml del intercambiador de iones parcialmente neutralizado. El reactor se hizo funcionar a 22 bara. Después de una fase de conformación de 24 horas, el producto de salida del reactor se analizó mediante cromatografía de gases. En la Tabla 5 se recopilan las condiciones de funcionamiento, las composiciones de los precursores y el análisis, separado según fracciones, de la fracción C₄ y de la fracción C₈.

25 Se llevaron a cabo dos ensayos (4a, 4b) con productos de entrada de distinta composición. En cada uno de los ensayos se utilizó catalizador de reciente aportación.

Tabla 5 – Condiciones de la reacción y análisis de la oligomerización de isobuteno

Ensayo N°		4a	4b
Temp. del baño de calor	(°C)	100	100
Producto de entrada al reactor	(kg/h)	0,509	0,480
Análisis del producto de entrada			
Propeno	(%)	0,00	0,00
iso-butano	(%)	2,75	0,04

n-butano	(%)	8,52	13,85
trans-buteno	(%)	8,98	17,23
1-buteno	(%)	29,00	19,17
iso-buteno	(%)	44,40	40,00
cis-buteno	(%)	5,76	9,37
Resto	(%)	0,60	0,35
Producto de salida análisis de la fracción C4 (normalizado al 100% de C4)			
iso-butano	(%)	3,41	0,06
n-butano	(%)	10,80	20,17
trans-buteno	(%)	12,31	26,33
1-buteno	(%)	34,07	24,15
iso-buteno	(%)	30,45	14,18
cis-buteno	(%)	8,37	14,77
Resto	(%)	0,60	0,35
Conversión de isobuteno			
	(%)	45,16	75,22
Selectividad de C8	(%)	87,71	78,01
Análisis de la fracción C8 (normalizado al 100% de C8)			
2,4,4-tri-Me-penteno	(%)	94,48	90,53

Ejemplo 5 - Síntesis de MTBE en reactores de lecho fijo

5 Para los ensayos se utilizó una estructura análoga a la oligomerización de isobuteno. El reactor consistía en un tubo enrollado en espiral que fue regulado en temperatura desde el exterior a través de un baño de aceite. La parte delantera (aprox. el primer cuarto) del reactor no se llenó con catalizador con el fin de precalentar primero el producto de entrada a la temperatura deseada. En la parte trasera se cargaron, en el ensayo 5a, 125 ml, y en el ensayo 5b, 94 ml de intercambiador de iones. El reactor se reguló en temperatura a través del baño de aceite a 50°C (isotérmica).

10 Como catalizador se empleó Amberlyst 15. La presión de la instalación ascendió a 8 bara. Como producto de entrada se emplearon las fracciones C₄ del Ejemplo 3. Los análisis y las cantidades del producto de entrada se indican en la Tabla 6. Los datos en porcentaje se han de leer como % en masa.

15 Tabla 6 – Productos de entrada y análisis de los ensayos en lecho fijo de MTBE

		Ensayo 5a		Ensayo 5b	
Producto de entrada de C4	(g/h)	100		100	
Producto de entrada de metanol	(g/h)	7,7		6,4	
		Análisis del producto de entrada	Análisis del producto de salida	Análisis del producto de entrada	Análisis del producto de salida
Metanol	(%)	7,15	1,26	6,03	1,11
iso-buteno	(%)	10,87	0,57	9,15	0,57
MTBE	(%)	0,00	16,19	0,00	13,50
n-butano	(%)	16,19	16,17	14,81	14,82
iso-butano	(%)	3,84	3,86	3,52	3,51
1-buteno	(%)	4,48	4,49	40,07	40,10
cis-buteno	(%)	17,84	17,84	10,04	10,02
trans-buteno	(%)	39,38	39,39	15,82	15,83
Resto	(%)	0,24	0,23	0,56	0,55

Ejemplo 6a – Destilación reactiva

20 La estructura esquemática de la columna de destilación reactiva se representa en la Figura 1 o bien 2. El diámetro de la columna ascendió a 312,7 mm. En la parte superior de la columna se instalaron aprox. 2 m de Montz-Pak A3-500 como pieza de refuerzo. Por debajo, asimismo en la pieza de refuerzo de la columna, se encontraban aprox. 11,4 m de Katapak-SP 12. La parte inferior de la columna consistía en aprox. 3,6 m de Montz-Pak A3-500. La posición del producto de entrada se encontraba en el tercio superior del Montz-Pak A3-500 inferior.

25

Como catalizador en el Katapak-SP 12 se empleó Amberlyst 15. La presión de la instalación ascendió a 7,5 bara.

Como producto de entrada a la columna se creó una mezcla a base de corrientes de producto de una instalación a gran escala. En este caso, la concentración de isobuteno, MTBE y metanol se ajustó de la manera más idéntica posible con la de los productos de salida de los reactores de laboratorio del Ejemplo 5. La composición de los hidrocarburos C₄ restantes es equiparable a la de los productos de salida de los reactores de laboratorio del Ejemplo 5.

La cantidad de producto de entrada ascendió a 700 kg/h. Se ajustó una relación de retorno de 1,09. Como destilado se obtuvieron 578,8 kg/h, como producto de sumidero 121,2 kg/h. Los datos en porcentaje se han de leer como % en masa.

En el destilado se midió un contenido en iso-buteno de 136 ppm.

Ensayo 6a		Análisis del producto de entrada	Análisis del destilado	Análisis del sumidero
Metanol	(%)	1,26	1,14	0,00
iso-buteno	(%)	0,57	0,01	0,00
MTBE	(%)	16,19	0,00	95,82
n-butano	(%)	14,17	17,24	0,01
iso-butano	(%)	4,995	6,08	0,00
1-buteno	(%)	7,855	9,57	0,00
cis-buteno	(%)	16,84	20,49	0,03
trans-buteno	(%)	37,39	45,48	0,03
Resto	(%)	0,73	0,00	4,11

Ejemplo 6b – Destilación reactiva

En la misma instalación de destilación reactiva que la descrita en el Ejemplo 6a se llevó a cabo un ensayo con una corriente de precursor de una composición distinta.

Como catalizador se empleó asimismo Amberlyst 15. La presión de la instalación ascendió a 7,5 bara.

La cantidad de producto de entrada ascendió a 700 kg/h. Se ajustó una relación de retorno de 1,09. Como destilado se obtuvieron 595,5 kg/h, como producto de sumidero 104,5 kg/h. Los datos en porcentaje se han de leer como % en masa.

En el destilado se midió un contenido en iso-buteno de 102 ppm.

Ensayo 6b		Análisis del producto de entrada	Análisis del destilado	Análisis del sumidero
Metanol	(%)	1,11	0,93	0,00
iso-buteno	(%)	0,57	0,01	0,00
MTBE	(%)	13,50	0,00	96,28
n-butano	(%)	12,84	15,09	0,01
iso-butano	(%)	5,49	6,46	0,00
1-buteno	(%)	36,77	43,23	0,01
cis-buteno	(%)	11,13	13,07	0,03
trans-buteno	(%)	18,05	21,21	0,02
Resto	(%)	0,55	0,00	3,65

Las denominaciones en las Fig. 1 y Fig. 2 tienen los siguientes significados:

1. corriente de hidrocarburos C₄ con contenido en isobuteno
2. hidrogenación de butadieno
3. hidrógeno
4. hidrogenación selectiva de butadieno residual
5. hidrógeno
6. oligomerización de buteno
7. destilación para la separación de oligómeros
8. oligómeros de buteno
9. etapa en lecho fijo de MTBE
10. metanol
11. columna de destilación reactiva

- 12. empaque reactivo de la columna de destilación reactiva
- 13. corriente de n-buteno exenta de isobuteno
- 14. MTBE
- 15. extracción de butadieno
- 5 16. butadieno
- 17. corriente de gas de escape
- 18. corriente de gas de escape

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación acoplada de oligómeros de buteno y terc.-butiléteres a partir de corrientes de C₄ con contenido en isobuteno, mediante
- 5 a) oligomerización parcial de las corrientes de C₄ con contenido en isobuteno en un catalizador de carácter ácido para formar oligómeros de buteno y, a continuación,
- b) eterificación catalizada en condiciones ácidas del isobuteno restante con un alcohol para formar terc.-butiléteres,
- 10 caracterizado por que se hidrogenan catalíticamente, antes de la oligomerización en la etapa a), los hidrocarburos varias veces insaturados contenidos en las corrientes de C₄ con contenido en isobuteno, por que como catalizador de carácter ácido en la etapa a) se emplea un intercambiador de iones, cuyos protones están intercambiados en parte por iones de metales del 1º al 12º Grupo del Sistema Periódico, y por que la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa b) se lleva a cabo en al menos dos etapas de reacción, en donde al menos la última etapa de
- 15 reacción se lleva a cabo como destilación reactiva, y por que los oligómeros de buteno obtenidos en la etapa a) se separan antes de la eterificación catalizada en condiciones ácidas en la etapa b).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que 1 a 60% de los protones del intercambiador de iones utilizado en la etapa a) se intercambian por iones de metales.
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la oligomerización en la etapa a) se lleva a cabo hasta una conversión de isobuteno de 50 a 95%.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la oligomerización en la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un moderador.
- 25
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como moderador se emplea MTBE, TBA, metanol o agua en una relación molar de 0,01 a 5 por cada mol de isobuteno.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la etapa b) se emplea metanol o etanol en calidad de alcohol.
- 30
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la hidrogenación de los compuestos varias veces insaturados tiene lugar en al menos dos etapas de reacción, en el que al menos la última etapa de reacción se lleva a cabo en presencia de 0,05 – 100 ppm en peso de CO.
- 35

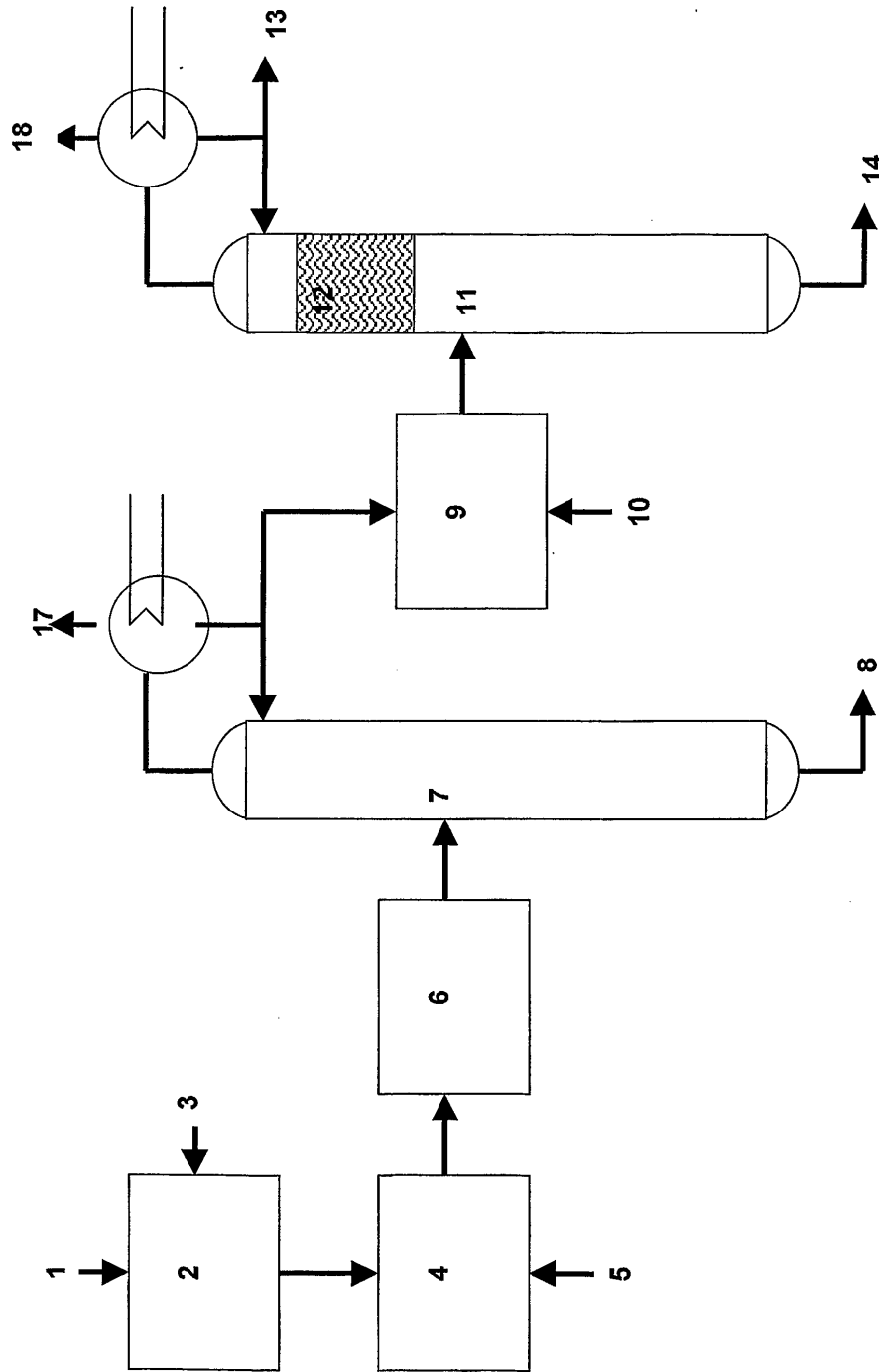


Fig. 1

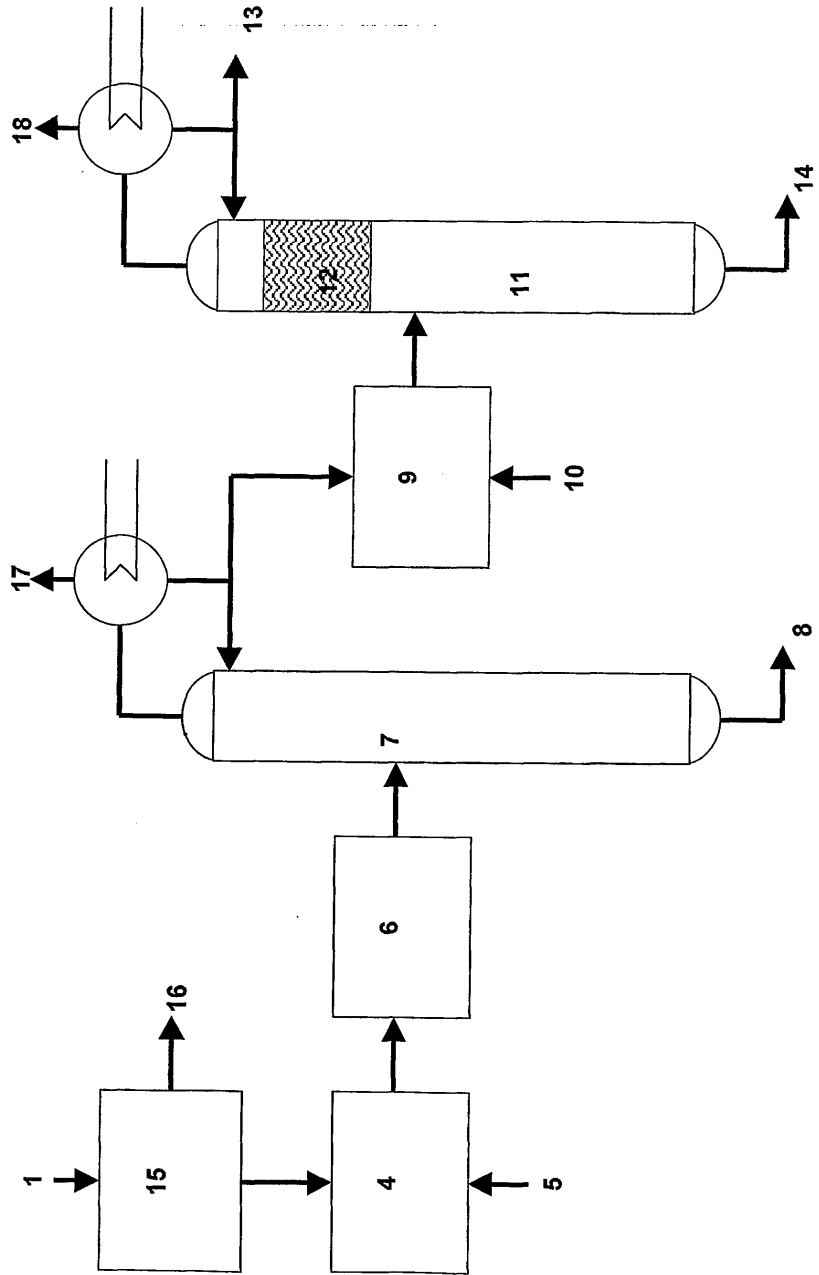


Fig. 2