

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 529**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/42** (2006.01)

**C07C 41/06** (2006.01)

**C07C 43/04** (2006.01)

**C07C 1/20** (2006.01)

**C07C 11/09** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2011 E 11772921 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2630110**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de unas mezclas que contienen metil-terc.-butil-éter (MTBE) así como para la preparación de isobuteno por desdoblamiento de unas mezclas que contienen MTBE**

30 Prioridad:

**21.10.2010 DE 102010042774**

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

**26.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WINTERBERG, MARKUS;  
RÖTTGER, DIRK;  
RIX, ARMIN;  
BUKOHL, REINER y  
BÖING, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 536 529 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 purificación de unas mezclas que contienen metil-terc.-butil-éter (MTBE) así como para la preparación de isobuteno por desdoblamiento de unas mezclas que contienen MTBE.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la purificación eficiente de unas mezclas que contienen MTBE así como para la preparación de isobuteno por desdoblamiento de unas mezclas que contienen MTBE.

10 Los "compuestos que hierven difícilmente" en el sentido del invento son un conjunto de componentes de una mezcla líquida de sustancias, cuyos respectivos puntos de ebullición están situados a unas temperaturas más altas en comparación con los puntos de ebullición de los demás componentes de la mezcla de sustancias, o respectivamente cuya presión de vapor es más baja que las presiones de vapor de los demás componentes. Los conceptos de "compuestos que hierven a altas temperaturas" y de "componentes que hierven a altas temperaturas" se utilizan como sinónimos con respecto del concepto de "compuestos que hierven difícilmente".

15 Los "compuestos que hierven fácilmente" en el sentido del invento son un conjunto de componentes de una mezcla líquida de sustancias, cuyos respectivos puntos de ebullición están situados a unas temperaturas más bajas en comparación con los puntos de ebullición de los demás componentes de la mezcla de sustancias, o respectivamente cuya presión de vapor es más alta que las presiones de vapor de los demás componentes. El concepto de "componentes que hierven más fácilmente" se utiliza como sinónimo del concepto de "compuestos que hierven fácilmente".

20 El isobuteno es un importante producto intermedio para la preparación de un gran número de compuestos orgánicos, tal como, por ejemplo, para la preparación de un caucho butílico, un poliisobutileno, unos oligómeros de isobuteno, unos aldehídos ramificados de C<sub>5</sub>, unos ácidos carboxílicos ramificados de C<sub>5</sub>, unos alcoholes ramificados de C<sub>5</sub> y unas olefinas ramificadas de C<sub>5</sub>. Por lo demás, él se emplea como un agente de alquilación, en particular para la síntesis de unos compuestos terc.-butil-aromáticos, y como un producto intermedio para la preparación de unos peróxidos. Además de esto, el isobuteno se puede utilizar como un compuesto precursor para el ácido metacrílico y sus ésteres.

25 En unas usuales corrientes técnicas, el isobuteno se presenta en común con unos hidrocarburos de C<sub>4</sub> saturados e insaturados. A partir de estas mezclas, el isobuteno no puede ser separado de una manera rentable por destilación a causa de la pequeña diferencia entre los puntos de ebullición o respectivamente del pequeño factor de separación entre el isobuteno y el 1-buteno. Por lo tanto, el isobuteno se obtiene a partir de unos hidrocarburos de calidad técnica frecuentemente mediante el recurso de que el isobuteno se convierte químicamente en un derivado, que se puede separar con facilidad con respecto de la restante mezcla de hidrocarburos, y de que el derivado aislado es desdoblado de retorno para dar el isobuteno y un agente de derivatización.

30

Usualmente, el isobuteno es separado a partir de unas fracciones de C<sub>4</sub>, por ejemplo la fracción de C<sub>4</sub> de un equipo craqueador con vapor de agua, de la siguiente manera: Después de haber eliminado la mayor parte de los hidrocarburos que están múltiples veces insaturados, principalmente del butadieno, por extracción y destilación o bien por hidrogenación selectiva para dar butenos lineales, la mezcla remanente (material refinado I o material de C<sub>4</sub> de craqueo, que ha sido hidrogenado selectivamente) se hace reaccionar con un alcohol o con agua. En el caso de la utilización de metanol, a partir del isobuteno resulta el metil-terc.-butil-éter (MTBE) y en el caso del empleo de agua resulta el terc.-butanol (TBA). Después de su separación, estos derivados se pueden desdoblar en reversión de su formación para dar el isobuteno.

35

40 Un MTBE de calidad técnica es un componente solicitado en combustibles para motores de ciclo Otto con el fin de aumentar el índice de octano. En tal caso no se plantean unos requisitos demasiado altos en lo que se refiere a la pureza. El contenido de metanol y terc.-butanol debe ser en cada caso hasta de 1 % en masa. Por lo demás, un MTBE de calidad técnica puede contener hasta 0,5 % en masa de unos hidrocarburos de C<sub>4</sub> hasta C<sub>8</sub> y hasta 500 ppm (partes por millón) de agua. En unas purezas más altas, el MTBE se emplea también como agentes disolventes y de extracción en el sector farmacéutico y en la analítica.

45

El desdoblamiento del MTBE para dar isobuteno y metanol se puede llevar a cabo en presencia de unos catalizadores de carácter ácido o básico en la fase líquida o respectivamente en una fase mixta gaseosa/líquida o en la fase gaseosa pura. Una buena visión de conjunto acerca de los procedimientos conocidos se encuentra, entre otras citas, en la de R. Trotta y I. Miracca como lo muestran en Catalysis Today [Catálisis actual] 34 (1997), páginas 447 hasta 455.

50

En el documento de patente de los EE.UU. US 5 567 860 se ha descrito un procedimiento para la preparación de un isobuteno muy puro. En este caso unas corrientes de C<sub>4</sub> que contienen isobuteno se eterifican en primer lugar con metanol de modo tal que, dependiendo del grado de conversión, se obtiene una mezcla de MTBE, 2-metoxi-butano (MSBE), unos hidrocarburos de C<sub>4</sub> que no han sido convertidos químicamente, metanol, agua, dimetil-éter (DME),

unos oligómeros de C<sub>4</sub> así como unos hidrocarburos de C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> como impurificación de la corriente de C<sub>4</sub>. Esta mezcla de productos es separada por destilación en unos compuestos que hierven fácilmente, los cuales contienen unos hidrocarburos de C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, metanol y DME, así como en unos compuestos que hierven a altas temperaturas, que contienen unos oligómeros de C<sub>4</sub>. En una descarga lateral de la columna se obtienen el MTBE y el 2-metoxi-butano (MSBE) que luego se aportan al desdoblamiento catalizado por un ácido.

En el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2006 040431 se ha descrito un procedimiento para la preparación del isobuteno por desdoblamiento del MTBE. En este caso un MTBE empleado de partida se purifica con una corriente devuelta de MTBE en una columna por medio de una separación de compuestos que hierven a altas temperaturas, y el MTBE obtenido se desdobla. El material de descarga de la reacción se separa por destilación en el isobuteno, con unas cantidades proporcionales (azeótropos) de metanol y en una mezcla con los componentes principales metanol y el MTBE que no se ha convertido químicamente. A partir de la mezcla de metanol y MTBE se elimina a continuación el metanol en su mayor parte, y la corriente que contiene MTBE se devuelve a la columna para la separación de los compuestos que hierven a altas temperaturas. Opcionalmente, a partir de MTBE empleado de partida se separan los compuestos que hierven fácilmente.

El documento DE 10 2006 040430 se basa en un procedimiento comparable. Son caracterizantes una purificación del MTBE empleado en el desdoblamiento hasta quedar por debajo de 1.000 ppm en masa de 2-metoxi-butano y unas concentraciones de butenos lineales en el isobuteno obtenido que están situadas por debajo de 1.000 pm en masa. La devolución del MTBE que no ha reaccionado es opcional.

En el documento DE 10 2008 040511, para la retirada de unos componentes que hierven a temperaturas intermedias, el material de descarga del desdoblamiento del MTBE, después de la eliminación del isobuteno y de la mayor parte del metanol, se conduce a una destilación para efectuar la eliminación de estos componentes que hierven a temperaturas intermedias y luego se conduce de retorno al desdoblamiento. La retirada de los compuestos que hierven a temperaturas intermedias se puede efectuar opcionalmente en común con los compuestos que hierven fácilmente, que están contenidos en el MTBE empleado de partida, en la separación de compuestos que hierven fácilmente.

En el documento DE 10 2009 027404 se ha descrito una combinación de una síntesis del MTBE y un desdoblamiento del MTBE, siendo conducidos el MTBE que no se ha convertido químicamente y el metanol desde el desdoblamiento del MTBE de retorno a la síntesis del MTBE. A partir de esta corriente devuelta se separa el agua, con el fin de evitar una disminución de la activación del catalizador de síntesis.

En el documento DE 10231051 se ha descrito un procedimiento para la preparación de un MTBE muy puro mediante una doble destilación. El procedimiento se distingue por una pureza muy alta del MTBE producido (> 99,7 % en masa) así como por unos mayores caudales de corrientes de productos secundarios que, junto a los componentes secundarios que se han separado a partir del MTBE, tales como unos hidrocarburos de C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, TBA, metanol y 2-metoxi-butano, también contienen todavía una cantidad digna de mención de MTBE. El MTBE obtenido es apropiado como educto (producto de entrada) para un desdoblamiento del MTBE con el fin de realizar la preparación de un isobuteno muy puro.

La formación de unos compuestos que hierven a altas temperaturas por dimerización u oligomerización del isobuteno para dar unos oligómeros de C<sub>8</sub>, los denominados componentes de C<sub>8</sub> y C<sub>12</sub>, es una de las conocidas reacciones secundarias del desdoblamiento del MTBE. En el caso de los componentes de C<sub>8</sub> indeseados se trata principalmente del 2,4,4-trimetil-1-penteno y del 2,4,4-trimetil-2-penteno. Además de esto, especialmente en presencia de unos catalizadores de carácter básico, una parte del metanol que ha resultado al realizar el desdoblamiento se convierte químicamente mediando separación de agua para dar el DME.

El tratamiento ulterior de las corrientes de isobuteno que contienen metanol, que se han obtenido en los documentos DE 10 2006 040431 y DE 10 2006 040430, prevé por lo tanto una separación del metanol mediante una extracción con agua y una subsiguiente destilación, en la que se separan el DME y el agua desde el isobuteno.

El desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa tiene la ventaja de que él transcurre por regla general a unas temperaturas más altas. El equilibrio de la reacción del MTBE para dar isobuteno y metanol está situado por consiguiente de modo más intenso hacia el lado de los productos, de manera tal que se pueden conseguir unos grados de conversión más altos. A causa de las más altas temperaturas de desdoblamiento, sin embargo, pueden aparecer otras reacciones secundarias distintas y/o adicionales.

Tal como se ha descrito al comienzo, el isobuteno es un importante producto intermedio para la preparación de un gran número de compuestos orgánicos. La preparación eficiente de estos productos es un sector principal de la actual investigación industrial y establece en tal caso al mismo tiempo unos requisitos elevadísimos en cuanto a la pureza de los productos. La Tabla 1 muestra una especificación típica para un isobuteno demandado por el mercado. Hay que tener en cuenta, junto a la solicitada alta pureza del isobuteno (> 99,9 % en masa), sobre todo la

nítida especificación para sustancias oxigenadas (como máximo 10 ppm en masa). Para unos usos especiales se puede solicitar en un caso individual incluso una pureza todavía más alta.

**Tabla 1:** Composición típica de un isobuteno apto para el mercado

Proporciones en masa/[kg/kg]	
Hidrocarburos de C3	< 0,000100
Butanos	< 0,001000
Isobuteno	> 0,999000
1-buteno / 2-butenos	< 0,001000
Metanol	< 0,000030
Hidrocarburos de C5	< 0,000500
Agua	< 0,000050
Sustancias oxigenadas	< 0,000010

5

Sustancias oxigenadas: por ejemplo DME, acetona.

Las fracciones de C4, que se utilizan para la síntesis del MTBE, contienen por regla general sin embargo, junto a los hidrocarburos de C4, también unos compuestos que contienen oxígeno. El tipo y la cantidad de los compuestos que contienen oxígeno dependen del tipo y del origen de las corrientes de materias primas que se emplean y de las condiciones técnicas escogidas en los equipos craqueadores. También el tratamiento ulterior de la fracción de C4 influye sobre el contenido de estas impurezas. En el caso de los compuestos que contienen oxígeno se trata por ejemplo del acetaldehído y de la acetona. La acetona llega, en el caso de la síntesis del MTBE, de un modo condicionado por la preparación, por lo menos proporcionalmente al producto de MTBE. Así un MTBE usual en el comercio, junto al 2-metoxi-butano, los hidrocarburos de C3 hasta C<sub>4</sub>, el metanol, agua y el DME, contiene también acetona. Si el producto de MTBE se emplea para la preparación del isobuteno y no se separa acetona antes del desdoblamiento del MTBE, ella llega a la parte de reacción. Aquí, ella puede contribuir en ciertas circunstancias a una desactivación del catalizador, p.ej. por coquificación. Si la acetona no se convierte químicamente ella puede enriquecerse en el proceso y finalmente llega al producto de isobuteno, lo cual, asimismo, no es deseado, puesto que unos compuestos que contienen oxígeno pueden perturbar a los procesos consiguientes, en los que se utiliza ulteriormente el isobuteno muy puro. Unos posibles procesos consiguientes son p.ej. la preparación de un poliisobuteno (PIB), de un caucho butílico o también del metacrilato de metilo (MMA).

10

Ninguno de los procedimientos de purificación del MTBE y de desdoblamiento del MTBE que se han mencionado y descrito en la bibliografía prevé la separación explícita de acetona. La mayor parte de los procedimientos prevén una conversión química parcial en el desdoblamiento del MTBE, el MTBE que no se ha convertido químicamente y el metanol son separados con respecto del isobuteno en una destilación realizada después de la reacción, y se conducen o bien de retorno a una síntesis del MTBE o sino de retorno al desdoblamiento del MTBE. En el caso de efectuarse la separación de acetona pasando por el producto de colas de esta destilación se llega sin embargo, mediante la devolución del MTBE que no se ha convertido químicamente, o bien en la síntesis del MTBE o sino en el desdoblamiento del MTBE, a un enriquecimiento de la acetona en el proceso. Si la acetona en tal caso pasa por reactor sin ninguna otra reacción, sus concentraciones suben hasta llegar a una concentración límite, en cuyo caso ella llega finalmente al producto de cabezas de la destilación realizada detrás del reactor y de esta manera, a fin de cuentas, llega sin embargo a la fracción de isobuteno. Mediante el procedimiento en circuito cerrado se llega por consiguiente, sin ninguna otra retirada de acetona desde el proceso en el circuito cerrado, a un enriquecimiento para llegar a unas concentraciones indeseadamente altas, hasta que finalmente la acetona llega a la fracción de isobuteno. Las etapas de tratamiento, usualmente realizadas después de esta destilación - una extracción con agua para la eliminación del metanol y una destilación para la eliminación del dimetil-éter desde el isobuteno - no conducen a una separación de acetona a partir del producto de isobuteno. Por consiguiente, en el caso de faltar una retirada de acetona desde el procedimiento, ésta quedaría impurificado y ya no satisfaría la especificación usual para sustancias oxigenadas, véase la Tabla 1. La especificación de la suma de < 10 ppm en masa, que allí se solicita, es muy exigente sobre todo puesto que, junto a la acetona también otros compuestos oxigenados, p.ej. el dimetil-éter (DME) están presentes en el producto de isobuteno de un modo condicionado por la preparación y asimismo deben ser separados. Ciertamente también se puede concebir todavía una purificación del isobuteno, p.ej. mediante una destilación o mediante una adsorción, tal como se propone p.ej. en el documento de patente europea EP 1562883 y en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US2004 0102656. Está purificación constituye sin embargo una etapa de tratamiento adicional y, mediante el más alto gasto en aparatos que está vinculado con ella así como el alto gasto en energía para la destilación o para la regeneración de la capacidad adsorbente, disminuiría de una manera desproporcionada la efectividad del procedimiento.

15

20

25

30

35

40

45

50

En el caso de los procedimientos que se conocen a partir de la bibliografía, p.ej. del documento DE 10 2009 027404, por lo menos opcionalmente el material empleado de partida (I) que contiene MTBE se libera por destilación de unos compuestos que hierven fácilmente. En el caso de los compuestos que hierven fácilmente se trata predominantemente de unos hidrocarburos de C4 o C5. La columna de destilación se hace funcionar en tal caso de tal manera que los compuestos que hierven fácilmente se separan como producto de cabezas y el producto de colas

contiene los compuestos que hierven fácilmente (hidrocarburos de C4, hidrocarburos de C5 y eventualmente también unos compuestos oxigenados tales como el dimetoximetano) solamente hasta unas concentraciones límites tales que no se exponga a peligro la correspondiente especificación en el producto de isobuteno (véase la Tabla 1).

**Tabla 2:** Puntos de ebullición como sustancias puras de los componentes que se presentan típicamente en el procedimiento de desdoblamiento a 0,1 y 0,5 MPa (abs)

Sustancia pura	Temperatura de ebullición [°C] a 0,1 MPa (abs)	Temperatura de ebullición [°C] a 0,5 MPa (abs)
DME	-24,8	19,2
Isobuteno	-6,9	42,7
1-Buteno	-6,3	43,4
n-Butano	-0,5	50,3
trans-2-Buteno	0,9	51,4
cis-2-Buteno	3,7	54,1
Isopentano	27,8	83,8
1-Penteno	30,0	85,5
Isopreno	34,1	90,4
n-Pentano	36,1	92,6
Dimetoximetano	41,9	95,9
Metanol	64,7	111,5
Acetona	56,3	111,7
MTBE	55,2	113,8
2-Metoxi-butano	59,0	120,8
TBA	82,4	131,3
Di-isobuteno	101,4	171,2

En la Tabla 2 se exponen los puntos de ebullición normales para diferentes componentes, que en el procedimiento conforme al invento o bien están contenidos típicamente en el material de partida empleado que contiene MTBE o sino se forman en la parte de reacción. Puesto que muchas destilaciones en el procedimiento conforme al invento se llevan a cabo de una manera preferida bajo una presión elevada, adicionalmente se exponen conjuntamente en la Tabla los puntos de ebullición a 0,5 MPa (abs). Tal como puede observarse, la acetona hierve muy cerca del MTBE y a una presión elevada la acetona hierve entre el MTBE y el metanol. Además de esto, la acetona forma unos azeótropos tanto con el metanol como también con el MTBE. Por lo tanto la acetona, en el caso de un usual modo de realización de la destilación para efectuar la separación de los compuestos que hierven fácilmente, no llega al material destilado y por lo tanto no se separa.

Ciertamente se puede concebir en principio una separación simultánea de la acetona en esta destilación. Usualmente, la separación de unos compuestos que hierven fácilmente se realiza de tal manera que el producto de colas esté amplísimamente exento de hidrocarburos de C4 y C5 y que el producto de cabezas contenga la menor cantidad posible de MTBE y metanol, puesto que el producto de cabezas es retirado desde el procedimiento (con una concentración de MTBE < 25 % en masa). Entonces, la acetona puede ser retirada solamente en el producto de cabezas, llevando a cabo la destilación con una cantidad de material destilado que es manifiestamente más alta (concentración de MTBE > 65 % en masa) y eventualmente también con un reflujo al mismo tiempo elevado. Por lo tanto, una tal separación por medio de una simple destilación de la acetona, en común con otros componentes que hierven más fácilmente, está vinculada con un consumo de energía desproporcionadamente alto y con unas altas pérdidas de MTBE y de metanol. La corriente de material destilado, a causa de la alta proporción de hidrocarburos de C4 y C5, no es apropiada como un aditivo para combustibles sin haber sido sometida a un renovado tratamiento.

Una misión del presente invento fue por lo tanto poner a disposición un procedimiento para la preparación de un MTBE muy puro a partir de un MTBE de calidad técnica, en el que el MTBE de calidad técnica sea liberado de la acetona de un modo efectivo y rentable y, por consiguiente, mediante el procedimiento se obtenga un MTBE, que entre cosas sea apropiado para la preparación de un isobuteno muy puro.

Este problema se resolvió mediante el recurso de que el material empleado de partida que contiene MTBE se somete a una destilación, en cuyo caso la acetona es eliminada predominantemente en una corriente lateral. Junto con acetona, la corriente lateral contiene predominantemente MTBE y metanol. La corriente de cabezas de la destilación contiene predominantemente unos hidrocarburos de C4 y C5 y la corriente de colas contiene predominantemente el MTBE.

Por lo tanto es objeto del invento un procedimiento para la purificación de un MTBE de calidad técnica, que comprende las siguientes etapas:

- poner a disposición un MTBE de calidad técnica (I) que contiene por lo menos MTBE, metanol, hidrocarburos de C4, hidrocarburos de C5 y acetona; y

- b) separar por destilación el MTBE de calidad técnica (I) en un producto de cabezas (II) que contiene hidrocarburos de C4 y C5, en una corriente lateral (III) que contiene acetona, metanol y MTBE, y en un producto de colas (IV) que contiene MTBE.

5 El procedimiento conforme al invento tiene, en comparación con el más próximo estado de la técnica, que se ha descrito en los documentos DE 10 2006 040431, DE 10 2006 040430 y DE 10238370, la ventaja de que la acetona es retirada de un modo deliberado y efectivo.

De manera preferida, la separación por destilación en la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el producto de colas (IV) contiene menos que un 50 % en masa de la acetona que está contenida en el MTBE de calidad técnica (I).

10 La separación por destilación en la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo en tal caso típicamente en una columna de destilación y la corriente lateral (III) se retira en estado líquido.

A partir del producto de colas (IV), que se ha obtenido en la etapa b), se pueden eliminar, opcionalmente en una etapa c) del procedimiento, también unos compuestos que hierven difícilmente, sobre todo unos hidrocarburos de C8. Por lo tanto, en una forma de realización preferida, después de la etapa b) del procedimiento, el producto de colas (IV) de la primera destilación es purificado aún más en otra destilación adicional. En esta destilación se pueden eliminar como el producto de colas (V) los componentes que hierven a más altas temperaturas que el MTBE, es decir los compuestos que hierven difícilmente, sobre todo unos hidrocarburos de C8. Otra misión más de esta columna puede ser la separación completa del 2-metoxi-butano, puesto que el 2-metoxi-butano se puede desdoblar en la parte de reacción para dar butenos lineales y metanol; los butenos lineales, en el caso de presentarse en una concentración demasiado alta, pueden exponer eventualmente a peligros a la especificación del isobuteno. El producto de cabezas (VI) de la destilación, que contiene MTBE, se puede utilizar eventualmente, a causa de su pureza, como agente disolvente y de extracción en el sector farmacéutico.

25 Una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento prevé por consiguiente que el producto de colas (IV) procedente de la etapa b) del procedimiento sea separado, en una etapa c) del procedimiento en otra destilación adicional, en el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE y en el producto de colas (V) que contiene los componentes que hierven a más altas temperaturas que el MTBE.

La separación por destilación en la etapa c) del procedimiento se puede llevar a cabo preferiblemente de tal manera que el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE presente una concentración de menos que 2.500 ppm en masa del 2-metoxi-butano.

30 Las separaciones por destilación se llevan a cabo preferiblemente de tal manera que el producto de colas (IV) que contiene MTBE, o el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE, contenga menos que 50 ppm en masa de la acetona.

35 La corriente (IV) o respectivamente, después de una separación de los compuestos que hierven difícilmente, la corriente (VI) es especialmente apropiada como material empleado de partida para la preparación de un isobuteno muy puro mediante un desdoblamiento catalítico.

40 Una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento prevé por consiguiente que el producto de colas (IV) que contiene MTBE, o el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE, sea desdoblado catalíticamente en una etapa d) del procedimiento mediando obtención de un producto de desdoblamiento (VII), que contiene por lo menos MTBE, isobuteno y metanol. El desdoblamiento se lleva a cabo de manera preferida en presencia de un catalizador sólido en la fase gaseosa, en un intervalo de temperaturas de 150 a 500 °C.

El producto de desdoblamiento (VII) que se ha obtenido en la etapa d) del procedimiento, es separado, en una etapa e) del procedimiento en otra destilación adicional, en un producto de cabezas (IX) que contiene isobuteno y en un producto de colas (VIII) que contiene MTBE y metanol.

45 Es objeto del invento por consiguiente también la preparación de un isobuteno muy puro, que está caracterizada por las siguientes etapas:

- d) desdoblar el MTBE que está contenido en la corriente (IV) o respectivamente en la corriente (V) en presencia de un catalizador heterogéneo mediando obtención de una corriente (VII), que contiene por lo menos MTBE, metanol e isobuteno, y
- 50 e) separar por destilación la corriente (VII) en un producto de cabezas (IX), que contiene por lo menos isobuteno y en un producto de colas (VIII) que contiene por lo menos MTBE y metanol.

El producto de cabezas (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento y que contiene isobuteno, contiene en tal caso preferiblemente menos que 10 ppm en masa de acetona.

El MTBE que está contenido en la corriente (VIII) se devuelve de manera preferida a la parte de reacción del desdoblamiento del MTBE. Para esto, de manera preferida, en otra destilación, el metanol se elimina como un producto de colas, y una corriente, que contiene MTBE y metanol, se conduce de retorno al desdoblamiento. De manera especialmente preferida, la devolución se efectúa en la etapa b) del procedimiento conforme al invento.

5 Alternativamente, la devolución se puede efectuar también en una síntesis del MTBE, no siendo necesaria pero pudiendo ser ventajosa una separación del metanol. De manera preferida, la devolución se efectúa en la síntesis del MTBE, a partir de la que procede también la corriente que contiene MTBE para la etapa a) del procedimiento.

En una forma de realización preferida del procedimiento conforme al invento, a partir del producto de cabezas (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento y que contiene isobuteno, en otra etapa f) del procedimiento se eliminan el metanol por medio de una extracción y/o el dimetil-éter por medio de una destilación.

10

De manera especialmente preferida, en este caso el metanol se elimina desde el producto de cabezas (IX) que contiene isobuteno mediante una extracción por medio de un agente de extracción C y una evacuación de una corriente de extracción (XI) que contiene metanol y una evacuación de una corriente (X) que está enriquecida con isobuteno.

15 En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, la corriente de extracción (XI) que contiene metanol puede ser separada, en otra etapa del procedimiento en una destilación, en un producto de cabezas (XII) que contiene metanol y en un producto de colas (XIII) que contiene el agente de extracción (XIII).

Por lo demás, el producto de colas (VIII), que se ha obtenido e) del procedimiento y que contiene MTBE y metanol, se puede devolver total o parcialmente, eventualmente también después de un tratamiento ulterior, a la etapa b) del procedimiento. En tal caso, el producto de colas (VIII) se puede poner a disposición en la etapa a) del procedimiento en lugar del MTBE de calidad técnica (I) o adicionalmente al MTBE de calidad técnica (I) y luego puede ser separado por destilación en la etapa b) del procedimiento.

20

En una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, la corriente de colas (VIII) que contiene MTBE y metanol puede ser separada, en otra etapa del procedimiento en una destilación, en un producto de colas (XVIII) que contiene metanol y en un producto de cabezas (XVII) que contiene MTBE, siendo devuelto el producto de cabezas (XVII) total o parcialmente a la etapa b) del procedimiento.

25

En una forma alternativa de realización, en otra etapa del procedimiento, la corriente de colas (VIII) que contiene MTBE y metanol así como por lo menos otra corriente (XXI) que contiene metanol y una corriente (XX) que contiene isobuteno se pueden aportar a una síntesis del MTBE, y un producto (XXII) que contiene MTBE se puede devolver total o parcialmente a la etapa b) del procedimiento.

30

El isobuteno (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento, que conforme al invento está casi exento de acetona y que de manera preferida se compone, en más que un 95 % en masa, de isobuteno, se puede emplear entonces directamente como producto comercializable o sino, tal como se ha mencionado, se puede purificar aún más. De manera preferida, el isobuteno (IX) se trata ulteriormente en una etapa f) del procedimiento. En tal caso, el metanol, que está contenido en la corriente (IX), puede ser separado de acuerdo con unos procedimientos conocidos, por ejemplo mediante una extracción. La extracción de metanol a partir de la corriente (IX) se puede llevar a cabo por ejemplo con agua o con una solución acuosa en calidad del agente de extracción, p.ej. dentro de una columna de extracción.

35

La corriente húmeda de isobuteno (X) procedente de la extracción se puede separar, en otra destilación adicional, con respecto del dimetil-éter y del agua y se puede tratar para dar isobuteno seco. El isobuteno seco se obtiene en tal caso como el producto de colas (XVI). En el sistema de condensación por la cabeza de la columna, después de una separación de fases, se retiran agua (XIV) en estado líquido y dimetil-éter (XV) en estado gaseoso.

40

Seguidamente se describirá el invento a modo de ejemplo, sin que este invento, cuyo alcance de protección se establece a partir de las reivindicaciones y de la memoria descriptiva, tenga que estar restringido a ellas. También las reivindicaciones propiamente dichas pertenecen al contenido de divulgación del presente invento. Si, a continuación, se indican unos intervalos, unas fórmulas generales o unas clases de compuestos, entonces la divulgación debe de abarcar no solamente los correspondientes intervalos o conjuntos de compuestos, que se han mencionado explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y conjuntos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante supresión de algunos valores (intervalos) o compuestos individuales, sin que éstos se hayan mencionado explícitamente con objeto de conseguir la mejor claridad.

45

50

#### **Etapas a) del procedimiento: Puesta a disposición del material empleado de partida que contiene MTBE**

El presente invento se refiere a un procedimiento para la purificación eficiente de unas mezclas que contienen MTBE así como para la preparación del isobuteno por desdoblamiento de unas mezclas que contienen MTBE. Se puede

emplear un MTBE de calidades diversas. En particular se pueden emplear unos MTBE de diferentes calidades o unas mezclas de un MTBE de calidad técnica y de metanol. Un MTBE de calidad técnica (de calidad para combustibles) es por lo tanto el material empleado de partida que se prefiere. La Tabla 3 muestra por ejemplo la composición típica de un MTBE de calidad técnica.

5 Tabla 3: Composición típica de un MTBE de calidad técnica (con una calidad para combustibles)

Componente	Proporción	Unidad
Hidrocarburos de C4	100 - 1.200	ppm en masa
Hidrocarburos de C5	500 - 2.000	ppm en masa
MTBE	97 - 99,0	% en masa
2-Metoxi-butano (MSBE)	1.000 - 3.500	ppm en masa
Metanol	0,3 - 1,0	% en masa
terc.-Butanol	1.000-5.000	ppm en masa
Agua	5-500	ppm en masa
Hidrocarburos de C8	1.000 – 4000	ppm en masa
Acetona	10-500	ppm en masa

Un MTBE de calidad técnica se puede preparar de acuerdo con unos procedimientos conocidos por reacción con metanol de unas mezclas de hidrocarburos de C4, a partir de las que se han eliminado ampliamente los hidrocarburos que están múltiples veces insaturados, por ejemplo un material refinado I o un material de craqueo de C4 hidrogenado selectivamente (síntesis del MTBE). En principio, para esto se pueden emplear todos los procedimientos conocidos para la síntesis del MTBE, por ejemplo, la síntesis del MTBE se puede efectuar de una manera análoga a la de la descripción que aparece en el documento DE 101 02 082.

La síntesis del MTBE se lleva a cabo de manera preferida en por lo menos dos, de manera especialmente preferida en tres reactores de lecho sólido. Como unos reactores, en los que el metanol se hace reaccionar con el isobuteno hasta llegar cerca del equilibrio termodinámico, se pueden emplear unos habituales reactores de lecho sólido (unos reactores de haces de tubos, unos reactores adiabáticos de lecho sólido o unos reactores en circuito cerrado). A partir del que en cada caso es el último de los reactores de lecho sólido, se retira una mezcla de reacción que contiene MTBE. La separación por destilación de la fracción que contiene MTBE a partir de la mezcla de reacción se puede efectuar, en el caso más sencillo, en una única columna. Esta columna se puede hacer funcionar también como una destilación reactiva, con el fin de hacer reaccionar adicionalmente al isobuteno que todavía está presente en la mezcla de reacción. Como producto de colas se obtiene en tal caso un MTBE de calidad técnica, que puede servir como un material empleado de partida (I) para el desdoblamiento del MTBE. El material destilado se compone principalmente de unos hidrocarburos de C4 que no se han convertido químicamente, los cuales, a causa de la formación de un azeótropo con metanol, también contienen metanol. El producto de colas, junto al MTBE, contiene, de un modo condicionado por la preparación, todavía otros componentes tales como p.ej. el 2-metoxi-butano, unos hidrocarburos de C4, C5, C8 y agua, que se forman o bien como un producto secundario en la síntesis del MTBE o ya están contenidos en el material empleado de partida y no son separados. Dependiendo de la relación escogida entre el metanol y el isobuteno y del grado de conversión alcanzado, también puede estar contenido todavía metanol. En el procedimiento conforme al invento, la síntesis del MTBE y la destilación se realizan preferiblemente de tal manera que el contenido de metanol sea lo más pequeño que resulte posible.

Las corrientes empleadas para la síntesis del MTBE contienen por regla general, sin embargo, junto a los hidrocarburos de C4, también unos compuestos que contienen oxígeno. El tipo y la cantidad de los compuestos que contienen oxígeno dependen del tipo y del origen de las corrientes de materias primas que se han empleado y de las condiciones técnicas escogidas en los equipos craqueadores. También el tratamiento ulterior de la fracción de C4 influye sobre el contenido de estas impurezas. En el caso de los compuestos que contienen oxígeno se trata en particular de la acetona. La acetona, en la síntesis del MTBE y en la subsiguiente destilación no es separada con respecto del MTBE y llega de un modo condicionado por la preparación, por lo menos proporcionalmente, al producto de MTBE. Tal como se puede deducir de la Tabla 3, un MTBE de calidad técnica, según sean el proceso de preparación y la corriente de materia prima utilizada, puede contener hasta 500 ppm de acetona. Es una misión del invento eliminar la acetona del modo más completo y efectivo que sea posible a partir del MTBE.

#### 40 **Etapla b) del procedimiento: Separación de los compuestos que hierven fácilmente y de la acetona**

Tal como ya se ha expuesto más arriba, en el caso de unos procedimientos conocidos a partir de la bibliografía, por lo menos de manera opcional el material empleado de partida (I) que contiene MTBE se puede liberar de los compuestos que hierven fácilmente mediante una destilación. En el caso de los compuestos que hierven fácilmente se trata predominantemente de unos hidrocarburos de C4 o C5. La columna de destilación se hace funcionar en tal caso de una manera tal que los compuestos que hierven fácilmente se separen como el producto de cabezas, y el producto de colas contenga los compuestos que hierven fácilmente solamente hasta aquellas concentraciones límites que no expongan a peligros a la correspondiente especificación en el producto de isobuteno (véase la Tabla



1). En el caso de este modo de funcionamiento, la acetona no es separada. Ciertamente se encontró que mediante un modo de funcionamiento modificado o mediante una forma de ejecución de la destilación, la acetona, en principio, también mediante un manifiesto aumento de la cantidad del material destilado y eventualmente también de la relación de reflujo, puede ser separada proporcionalmente a través de la cabeza. Sin embargo, una tal separación mediante una sencilla destilación de la acetona en común con otros componentes que hierven más fácilmente como un producto de cabezas, está vinculada con un consumo de energía desproporcionadamente alto y con unas altas pérdidas de MTBE y metanol, y por lo tanto no es preferida.

De acuerdo con el invento, la separación de la acetona se efectúa en una columna de destilación K1, en la que la mezcla (I) que contiene MTBE se separa en un producto de cabezas (II) que contiene predominantemente los hidrocarburos de C4 y C5, en una corriente lateral (III) que contiene acetona, metanol y MTBE, y en una corriente de colas (IV) que contiene MTBE.

De manera preferida, esta separación de materiales se lleva a cabo en una columna de destilación con una descarga lateral, que contiene de 20 a 80 etapas de separación teóricas, de manera preferida de 25 a 60, y de manera especialmente preferida de 35 a 55 etapas de separación teóricas. La alimentación de la corriente de afluencia se efectúa por debajo de la descarga lateral, de manera preferida por lo menos 5 etapas por debajo, de manera especialmente preferida por lo menos 10 etapas por debajo. La descarga de la corriente lateral se efectúa de manera preferida entre las etapas 5 y 25, contado desde arriba, de manera especialmente preferida entre las etapas 10 y 20. De manera preferida, la columna, en dependencia del número de etapas que se han realizado, de la composición del MTBE empleado y de la pureza necesaria de los productos de colas y de cabezas y de la corriente lateral, se hace funcionar con una relación de reflujo que está situada entre 100 y 800, en particular entre 150 y 750. La relación de reflujo se define en este caso como el caudal másico de la corriente de reflujo dividido por el caudal másico de la corriente de material destilado. La relación del caudal másico de la corriente de descarga lateral (III) al caudal másico de la corriente de afluencia (I) a la columna es de manera preferida de 0,01 a 0,2, de manera especialmente preferida de 0,05 a 0,01. La descarga de la corriente lateral (III) se efectúa de manera preferida en estado líquido. La columna se hace funcionar de manera preferida con una presión de funcionamiento de 0,2 a 0,6 MPa<sub>(abs)</sub> de manera preferida de 0,3 a 0,4 MPa<sub>(abs)</sub>. Para el calentamiento de la columna se puede emplear p.ej. vapor. La condensación, según sea la presión de funcionamiento que se haya escogido, puede efectuarse frente a una salmuera de enfriamiento, a un agua de enfriamiento o al aire. Los vapores de la cabeza de la columna pueden ser condensados totalmente o sólo parcialmente, de manera tal que el producto de cabezas (II) puede ser retirado o bien en estado líquido o en forma de vapor. El producto de cabezas (II) puede ser aprovechado térmicamente o usado como un material empleado de partida para otros procesos, por ejemplo en una instalación para la producción de un gas de síntesis.

De manera preferida, mediante un ajuste de las condiciones de destilación, se evacua a través de la corriente lateral (II) más que un 50 % en masa de la acetona aportada, de manera especialmente preferida más que un 75 % en masa. El producto de colas (IV) contiene de manera preferida menos que un 50 % en masa de la acetona aportada, de manera especialmente preferida menos que un 80 % en masa. La concentración de acetona es en el producto de colas (IV) de manera preferida de menos que 50 ppm, de manera especialmente preferida de menos que 30 ppm.

Se ha de hacer mención al hecho de que la separación de la acetona se puede efectuar también en una columna provista de paredes separadoras. Las columnas provistas de paredes separadoras son unas columnas de destilación que en unas zonas parciales tienen una subdivisión longitudinal. Esta subdivisión, ejecutada como una pared fijamente incorporada por soldadura o encajada en estado suelto, impide en la pertinente zona parcial de la columna una mezcladura transversal de las corrientes de líquidos y de los vapores de destilación. En caso de una forma de ejecución de la columna K1 como una columna provista de paredes separadoras, la corriente lateral (III) se descarga en la zona de la pared de separación. Esto tiene la ventaja de que se efectúa un mayor enriquecimiento en cuanto a la acetona en la corriente de descarga lateral (III) y la corriente de descarga lateral (III) contiene menos cantidad de hidrocarburos de C4 y C5.

#### **Etapas c) del procedimiento: Separación de compuestos que hierven a altas temperaturas**

En una forma de realización preferida, después de la primera destilación para efectuar la separación de la acetona y de los compuestos que hierven fácilmente en la etapa b) del procedimiento, la corriente de MTBE (IV) se purifica aún más en una etapa c) del procedimiento en otra destilación. En esta etapa se eliminan como un producto de colas los compuestos que hierven difícilmente, sobre todo unos hidrocarburos de C8 tales como el di-isobuteno. Otra misión de esta columna puede ser la separación parcial o completa de 2-metoxi-butano, puesto que el 2-metoxi-butano se puede desdoblar, en el reactor de desdoblamiento del MTBE, en butenos lineales y metanol. Los butenos lineales, en el caso de presentarse una concentración demasiado alta, pueden eventualmente exponer a peligros a la especificación del isobuteno.

La separación por destilación de la corriente de MTBE (IV), que ha sido liberada de la acetona y de los compuestos que hierven fácilmente, en una corriente de cabezas (VI) que contiene MTBE, y en una corriente de colas (V) que contiene unos compuestos que hierven a unas temperaturas más altas que el MTBE, de acuerdo con la etapa c) del

procedimiento se efectúa de manera preferida en por lo menos una columna, de manera preferida exactamente en una columna de destilación K2.

5 Cuando en la columna K2 se deben de separar en particular solamente unos hidrocarburos de C8, puede ser ventajoso que la columna contenga de 15 a 60 etapas de separación teóricas, de manera preferida de 20 a 55 y de manera preferida de 30 a 45 etapas de separación teóricas. La relación de reflujo, que en el marco del presente invento se define como el caudal másico de la corriente de reflujo dividido por el caudal másico del material destilado, se ajusta, en dependencia del número de etapas que se ha realizado, de la composición del MTBE empleado y de la pureza necesaria, de manera preferida a un valor de 0,5 a 7, de manera preferida de 1 a 4.

10 Si en la columna K2 se deben de separar los hidrocarburos de C8 y adicionalmente el 2-metoxi-butano, la columna de destilación que se emplea tiene de manera preferida de 50 a 140 etapas de separación teóricas, de manera preferida de 60 a 120 y de manera muy especialmente preferida de 80 a 110. La relación de reflujo, en dependencia del número de etapas que se ha realizado, de la composición de MTBE empleado y de la pureza necesaria, es de manera preferida de 1 a 20, de manera preferida de 2,5 a 10. Incluso cuando la separación del 2-metoxi-butano no debiese ser necesaria, la ejecución de la columna con un mayor número de platos no puede constituir ninguna desventaja, puesto que una parte de la más alta inversión de capital para la columna de mayor tamaño se puede compensar mediante un ahorro de energía (por disminución de la relación de reflujo). Al mismo tiempo, se obtiene de esta manera una flexibilidad operativa más alta.

15 La presión de funcionamiento de la columna K2 puede ser de manera preferida de 0,1 a 2,0 MPa<sub>(abs)</sub>. Cuando un desdoblamiento de la fracción de MTBE (VI) que se ha obtenido en la cabeza de la columna, se efectúa en el reactor de desdoblamiento del MTBE en la etapa d) del procedimiento en la fase gaseosa a una presión elevada, puede ser ventajoso llevar a cabo la destilación a una presión más alta, haciéndose funcionar en este caso el condensador de la cabeza de manera preferida como un condensador parcial y siendo retirado en forma de vapor el producto de cabezas (VI). El producto de cabezas que se ha retirado en forma de vapor, puede ser aportado entonces al reactor directamente o después de un calentamiento previo adicional. La diferencia de presiones entre la destilación y el reactor es en este caso de manera preferida de por lo menos de 0,05 MPa<sub>(abs)</sub>. Si la presión de reacción en el reactor de desdoblamiento es por ejemplo de 0,7 MPa<sub>(abs)</sub>, entonces la presión de destilación debería ser de manera preferida por lo menos de 0,75 MPa<sub>(abs)</sub>. En el caso de unas presiones de funcionamiento más grandes que 0,95 MPa<sub>(abs)</sub> con el calor de condensación se puede producir un vapor (a baja presión) con el que se pueden calentar otras columnas del procedimiento. Para el calentamiento de la columna, dependiendo de la presión de funcionamiento que se escoja, se puede emplear un vapor o un aceite portador de calor.

20 El producto de cabezas (VI) de la columna K2 contiene de manera preferida menos que 2.500 ppm de 2-metoxi-butano, de manera especialmente preferida menos que 2.000 ppm. La corriente (VI) a causa de su pureza, se puede utilizar como agente disolvente y de extracción en el sector farmacéutico y en la analítica. De manera preferida esta corriente sirve sin embargo como una corriente de afluencia a un sistema de desdoblamiento del MTBE para la preparación de un isobuteno muy puro.

25 El producto de colas (V) de la columna K2 contiene los compuestos que hierven a altas temperaturas hidrocarburos de C8 y 2-metoxi-butano, así como MTBE. Si en la columna se deben de separar predominantemente los hidrocarburos de C8, por ejemplo el di-isobuteno, el contenido de MTBE en el producto de colas puede ser reducido a unos valores más pequeños que un 25 % en masa. Si adicionalmente se debe de separar el 2-metoxi-butano a causa de las pequeñas diferencias de puntos de ebullición entre el 2-metoxi-butano y el MTBE, se admitirá convenientemente en el producto de colas un contenido más alto de MTBE, que está situado entre 60 y 85 % en masa, con el fin de reducir el gasto para realizar la separación. En ambos casos, esta mezcla puede ser aprovechada térmicamente, se puede usar como material empleado de partida para una instalación de producción de gas de síntesis o se puede utilizar, directamente o después de una hidrogenación, como un componente de carburantes.

#### Etapa d) de procedimiento: Desdoblamiento del MTBE

30 En la etapa d) del procedimiento conforme al invento, la corriente de MTBE (IV) que se ha obtenido en la etapa b) del procedimiento, eventualmente después de una precedente separación de los componentes que hierven a más altas temperaturas en la etapa c) el procedimiento como una corriente (VI), se puede desdoblar en un reactor o en varios reactores para dar isobuteno y metanol. El desdoblamiento del MTBE se efectúa de manera preferida en la fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo. En tal caso se pueden emplear todos los catalizadores sólidos, que en el intervalo de temperaturas de 150 a 500 °C, en particular en el intervalo de 200 a 400 °C, dan lugar al desdoblamiento del MTBE para dar isobuteno y metanol.

35 Los catalizadores que se emplean en el procedimiento conforme al invento pueden ser p.ej. unos óxidos metálicos, unos óxidos metálicos mixtos, en particular los que contienen óxido de silicio y/u óxido de aluminio, unos ácidos sobre unos soportes a base de óxidos metálicos o unas sales metálicas o unas mezclas de estos compuestos.

En el procedimiento conforme al invento, para el desdoblamiento del MTBE para dar isobuteno y metanol en la fase gaseosa, se utilizan de manera preferida unos catalizadores, que se componen formalmente de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio. Tales catalizadores se han descrito p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US 5 171 920 en el Ejemplo 4, o en el documento de patente europea EP 0 589 557.

- 5 De manera especialmente preferida se emplean unos catalizadores que contienen formalmente óxido de magnesio, óxido de aluminio y dióxido de silicio y que contienen una proporción de óxido de magnesio de 0,5 a 20 % en masa, de manera preferida de 5 a 15 % en masa y de manera especialmente preferida de 10 a 15 % en masa, una proporción de óxido de aluminio de 4 a 30% en masa, de manera preferida de 10 a 20 % en masa y una proporción de dióxido de silicio de 60 a 95 % en masa, de manera preferida de 70 a 90 % en masa. Puede ser ventajoso que el catalizador, junto al óxido de magnesio, contenga también un óxido de un metal alcalino. Éste se puede escoger p.ej. entre  $\text{Na}_2\text{O}$  o  $\text{K}_2\text{O}$ . De manera preferida, el catalizador contiene  $\text{Na}_2\text{O}$  como el óxido de metal alcalino. El catalizador que se emplea de manera preferida tiene preferiblemente una superficie según BET (determinada volumétricamente con nitrógeno de acuerdo con la norma DIN ISO 9277) de 200 a 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera preferida de 200 a 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . Si el catalizador es aplicado como una masa activa sobre un soporte, entonces solamente la masa activa tiene una superficie según BET que está situada en el intervalo mencionado. El material que está constituido a base de un catalizador y de un soporte puede tener por el contrario, dependiendo de la constitución del soporte, una superficie según BET que es manifiestamente diferente, en particular una más pequeña superficie según BET.

El volumen de poros del catalizador es de manera preferida de 0,5 a 1,3  $\text{ml/g}$ , de manera preferida de 0,65 a 1,1  $\text{ml/g}$ .

- 20 El diámetro medio de poros según la norma DIN 66133 del catalizador es preferiblemente de 5 a 20 nm, de manera preferida de 8 a 15 nm. De manera especialmente preferida, por lo menos un 50 % en masa, de manera preferida por encima de un 70 % en masa del volumen de poros total (suma del volumen de los poros que tienen un diámetro de poros mayor o igual que 3,5 nm, determinada con una porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133) del catalizador corresponde a unos poros que tienen un diámetro de 3,5 a 50 nm (que se denominan mesoporos).

- 30 En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos catalizadores, que tienen un tamaño medio de granos (determinado por medio de un análisis granulométrico) de 10  $\mu\text{m}$  a 10 mm, de manera preferida de 0,5 mm a 10 mm, de manera especialmente preferida un tamaño medio de granos de 1 a 5 mm. Preferiblemente se emplean unos catalizadores sólidos que tienen un tamaño medio de granos  $d_{50}$ , de 2 a 4 mm, en particular de 3 a 4 mm.

En el procedimiento conforme al invento, el catalizador se puede emplear en forma de cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados pueden adoptar cualquier forma deseada. De manera preferida, el catalizador se emplea como cuerpos moldeados en la forma de bolas, cuerpos extrudidos o tabletas. Los cuerpos moldeados tienen de manera preferida los tamaños medios de granos que más arriba se han mencionado.

- 35 La producción y la utilización de tales catalizadores de aluminosilicato de magnesio se ha descrito en el documento DE 10 2006 040432. Se hace referencia a este documento.

El desdoblamiento del MTBE se efectúa en la fase gaseosa del intervalo de temperaturas de 150 a 500  $^{\circ}\text{C}$ , en particular de 200 a 400  $^{\circ}\text{C}$  a unas presiones de 0,05 bis 2 MPa, en particular a unas presiones de 0,3 a 1 MPa, de manera muy especial a unas presiones de 0,5 a 0,7 MPa.

- 40 El desdoblamiento del MTBE en isobuteno y en metanol es una reacción endotérmica. Con el fin de evitar una condensación parcial del MTBE y de los productos, es conveniente hacer funcionar el reactor de tal manera que la temperatura mínima que reina en el reactor sea mayor que 150  $^{\circ}\text{C}$ , de manera preferida mayor que 200  $^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de entrada del MTBE, que se puede ajustar mediante un dispositivo calentador que está conectado delante del reactor, se sitúa por lo menos en 150  $^{\circ}\text{C}$ , de manera preferida por lo menos en 200  $^{\circ}\text{C}$ .

- 45 En el transcurso del funcionamiento puede ser ventajoso, con una desactivación creciente del catalizador, subir las temperaturas de entrada y/o de funcionamiento hasta llegar a 500  $^{\circ}\text{C}$  con el fin de mantener constante el grado de conversión. Si ya no se puede mantener el grado de conversión al alcanzar los 500  $^{\circ}\text{C}$ , puede ser ventajoso reemplazar total o parcialmente el catalizador.

- 50 El grado de conversión del MTBE en la etapa d) del procedimiento conforme al invento está situado entre 40 % y 99 %, de manera preferida entre 70 % y 98 %, de manera especialmente preferida entre 85 % y 95 %.

El reactor se hace funcionar en paso directo de manera preferida con una velocidad espacial (Weight Hourly Space Velocity (con el acrónimo WHSV = velocidad espacial horaria en peso) en kilogramos de educto por cada kilogramo de catalizador por cada hora) de 0,1 a 5  $\text{h}^{-1}$ , en particular de 1 a 3  $\text{h}^{-1}$ .

Como reactores se utilizan de manera preferida unos reactores tubulares o unos reactores de haces de tubos, en particular los que tienen unos diámetros internos de tubos de 10 a 60 mm. Ellos se hacen funcionar de manera preferida tal como se ha descrito en el documento DE 10 2006 040433.

5 En el caso del desdoblamiento del MTBE aparecen unas reacciones secundarias. Éstas han de ser atribuidas o bien al MTBE o a los productos de desdoblamiento isobuteno y metanol. De una manera normal, al realizar el desdoblamiento del MTBE aparecen la formación del dimetil-éter (DME) a partir del metanol así como la formación de unos hidrocarburos de C<sub>8</sub> por dimerización del isobuteno. Mediante una reacción del isobuteno con agua puede llegarse, además de esto, a la formación de terc.-butanol (TBA), a la inversa, el TBA que está contenido en el material de afluencia en el reactor se puede desdoblar en agua y en isobuteno.

10 Junto a las reacciones secundarias se presentan en la mayor parte de los casos todavía unas reacciones que transcurren de un modo paralelo, en las que reaccionan las impurezas procedentes del MTBE. Entre éstas, se encuentra por ejemplo el desdoblamiento del 2-metoxi-butano que está contenido en el MTBE. A partir de éste, por separación de metanol, se pueden formar el 1-buteno y los 2-butenos. A partir del 3-metoxi-1-buteno o del 1-metoxi-2-buteno que está contenido en el MTBE se puede formar el 1,3-butadieno en el desdoblamiento.

### 15 **Etapa e) del procedimiento: Purificación de los productos de desdoblamiento**

Con el fin de tratar ulteriormente a la mezcla de los productos de desdoblamiento puede ser ventajoso que el producto de desdoblamiento (VII) sea separado, en otra destilación adicional en la etapa d) del procedimiento, en una corriente de cabezas (IX) que contiene isobuteno, y en una corriente de colas (VIII) que contiene el MTBE que no se ha convertido químicamente. La separación por destilación del producto de desdoblamiento (VII) en una corriente de cabezas (IX) que contiene isobuteno, y en una corriente de colas (VIII) que contiene el MTBE que no se ha convertido químicamente, de acuerdo con la etapa d) del procedimiento se efectúa de manera preferida en por lo menos una columna, de manera preferida exactamente en una columna de destilación K3.

25 Una columna de destilación K3 que se emplea de manera preferida en la etapa e) del procedimiento, tiene preferiblemente de 20 a 55 etapas de separación teóricas, de manera preferida de 25 a 50 y de manera especialmente preferida de 30 a 45 etapas de separación teóricas. La relación de reflujo, en dependencia del número de etapas realizadas, de la composición del material de descarga desde el reactor y de las necesarias purzas del material destilado y del producto de colas, es de manera preferida más pequeña que 5, de manera especialmente preferida más pequeña que 1. La presión de funcionamiento de la columna K3 se puede ajustar de manera preferida entre 0,1 y 2,0 MPa (abs). Con el fin de ahorrarse un compresor, puede ser ventajoso hacer funcionar la columna a una presión más baja que la presión con la que se hace funcionar el reactor de desdoblamiento R en la etapa b) del procedimiento. Con el fin de poder condensar el isobuteno frente a un agua de enfriamiento, se necesita una presión de aproximadamente 0,5 MPa (abs) si el desdoblamiento en la etapa b) del procedimiento se hace funcionar por ejemplo a una presión de 0,65 MPa (abs) puede ser ventajoso que la columna de destilación de la etapa c) del procedimiento se haga funcionar con una presión de funcionamiento de 0,55 a 35 0,6 MPa (abs). Para el calentamiento del aparato evaporador se puede emplear p.ej. vapor a. 0,4 MPa. El producto de colas (VIII) contiene de manera preferida el MTBE que no se ha convertido químicamente, metanol así como eventualmente unos productos secundarios, tales como por ejemplo el di-isobuteno y el 2-metoxi-butano. El producto de cabezas es de manera preferida un isobuteno con una pureza mayor que 95 % en masa, referida a todo el producto de cabezas.

40 El producto de colas (VIII) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento, contiene el MTBE que no se ha convertido químicamente en la etapa d) del procedimiento y la mayor parte del metanol que ha resultado al realizar el desdoblamiento del MTBE. Eventualmente, el producto de colas puede contener unos productos secundarios, tales como por ejemplo el di-isobuteno y/o el 2-metoxi-butano. Para la utilización o respectivamente el tratamiento de esta corriente (VIII) existen diferentes posibilidades. Si la instalación de desdoblamiento del MTBE está en conexión con una instalación destinada a la preparación del MTBE, entonces la corriente (VIII) se puede hacer circular en la 45 instalación de MTBE de manera preferida en la parte de síntesis. Esto es válido incluso cuando la instalación de MTBE produzca sólo precisamente tanta cantidad de MTBE como la que se necesita para el desdoblamiento y por consiguiente en la parte de síntesis no está presente ninguna otra salida para componentes que hierven difícilmente. Una segunda posibilidad consiste en separar por destilación a partir de la corriente VIII la mayor parte del metanol y hacer circular el resto de retorno a la etapa b) del procedimiento. Las últimas posibilidades se presentan en particular para unas instalaciones que se encuentran solitarias (stand alone plants), en cuyos casos se emplea un MTBE 50 suministrado.

La acetona es separada en la columna de destilación K3 de un modo proporcional en el producto de colas (VIII), proporciones solamente pequeñas de la acetona que está contenida en la corriente de afluencia (VII) llegan al material destilado (IX). Sin embargo, si, tal como se ha descrito precedentemente, la corriente de colas (VIII) puede ser hecha circular de retorno a la parte de reacción R, sin la separación que se realiza conforme al invento en la etapa b) del procedimiento la acetona se enriquece a unas concentraciones indeseablemente altas. De manera preferida, entre un 90 y un 99 % en masa de la acetona que está contenida en el material de descarga desde el 55

reactor (VII) se separa a través del producto de colas (VIII). En el caso de faltar la retirada de acetona en la etapa b) del procedimiento, esto significa, sin embargo, que la acetona se enriquece en el circuito a unas concentraciones tan altas que casi la cantidad total de acetona que está contenida en la corriente (I) llega al producto de cabezas (IX) de la columna K3. Esto es impedido mediante la retirada que se realiza conforme al invento en la etapa b) del procedimiento.

El producto de cabezas (IX), que se obtiene en la etapa d) del procedimiento, que conforme al invento está casi exento de acetona y que de manera preferida se compone de isobuteno en más que un 95 % en masa, se puede emplear directamente como un producto comercializable o se puede purificar aún más.

Puesto que el isobuteno forma con el metanol un azeótropo mínimo, el producto de cabezas (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento puede contener, junto al producto principal isobuteno, en particular metanol. Como otros componentes pueden estar contenidos en el producto de cabezas (IX) p.ej. el dimetil-éter, que puede haber resultado p.ej. mediante una condensación de metanol, y unos butenos lineales (1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno), que pueden haber resultado p.ej. por descomposición del 2-metoxi-butano, y puede estar contenida también agua.

#### 15 **Etapas f) del procedimiento: Tratamiento del isobuteno**

Unas calidades comerciales del isobuteno están usualmente libres prácticamente de metanol, véase la Tabla 1. El metanol se puede separar de acuerdo con unos procedimientos en sí conocidos, por ejemplo por extracción, a partir de la corriente (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento. La extracción de metanol a partir de la corriente (IX) se puede llevar a cabo por ejemplo con agua o con una solución acuosa como agente de extracción, p.ej. en una columna de extracción. De manera preferida, la extracción con agua o con una solución acuosa se lleva a cabo en una columna de extracción K4, que de manera preferida tiene de 4 a 16 etapas de separación teóricas. El agente de extracción (XIII), en relación con la corriente que se ha de extraer, puede circular en isocorriente o en contracorriente a través de la columna de extracción. De manera preferida el agente de extracción (XIII) se puede conducir a través de la columna de extracción en contracorriente en relación con la corriente que se ha de extraer. La extracción se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 15 a 50 °C, de manera preferida de 25 a 40 °C. Por ejemplo, en el caso de la utilización de una columna de extracción con más de 6 etapas de separación teóricas, que se hace funcionar a una presión de 0,9 MPa (abs) y a una temperatura de 40 °C, se puede obtener un isobuteno saturado con agua, que tiene un contenido de isobuteno situado por encima de 99 % en masa.

El extracto acuoso (XI) que contiene metanol, que se ha obtenido al realizar la extracción, puede ser separado por destilación en agua y en metanol. De manera preferida, la separación se efectúa en una columna de destilación K5. El agua puede ser devuelta como un agente de extracción (XIII) a la etapa de extracción. El metanol (XII) se puede usar para unas usuales síntesis técnicas, por ejemplo para unas esterificaciones o eterificaciones. De manera preferida el metanol es devuelto a la síntesis del MTBE, a partir de la que procede la corriente empleada de partida (I).

La acetona que eventualmente está presente en la corriente que contiene isobuteno (IX), no es separada apreciablemente en la extracción a causa de los equilibrios de disolución y permanece proporcionalmente en la corriente húmeda de isobuteno (X).

La corriente húmeda de isobuteno (X) que procede de la columna de extracción, puede ser separada del dimetil-éter y del agua en otra columna de destilación K6 y puede ser tratada para dar isobuteno seco. El isobuteno seco se obtiene en tal caso como el producto de colas (XVI). En el sistema de condensación, por la cabeza de la columna, después de una separación de fases, se retiran el agua (XIV) en estado líquido y el dimetil-éter (XV) en estado gaseoso. Una columna de destilación que se emplea de manera preferente para la desecación, tiene de manera preferida de 30 a 80 etapas de separación teóricas, de manera preferida de 40 a 70 etapas de separación teóricas. La relación de reflujo, dependiendo del número de etapas de separación realizadas y de la pureza necesaria del isobuteno, es de manera preferida más pequeña que 100, de manera más preferida más pequeña que 75. La presión de funcionamiento de la columna K2 se puede ajustar de manera preferida entre 0,1 y 2,0 MPa (abs).

La acetona, que eventualmente está presente en la corriente (X), no es separada apreciablemente en la columna de destilación K6 a causa de la situación de los puntos de ebullición (véase la Tabla 2) y permanece en este caso proporcionalmente en el producto de isobuteno (XVI).

De acuerdo con el invento, sin embargo, se retira acetona al realizar la separación de acetona realizada en la etapa b) del procedimiento, de manera que, conforme al invento, la corriente (X) está libre de acetona. El isobuteno, que se ha obtenido de tal manera, puede tener p.ej. la composición que se ha expuesto en la Tabla 1: Según sean los requisitos de pureza, sin embargo, en caso necesario se pueden concebir también unas concentraciones más pequeñas de los componentes secundarios.

Un esquema de bloques de una forma preferida de realización, con la que se puede llevar a cabo el procedimiento conforme al invento, se representa en la Figura 1. El MTBE empleado de partida (I) es aportado a la columna K1. En la columna K1 la mezcla (I) que contiene MTBE es separada en un producto de cabezas (II) que contiene predominantemente los hidrocarburos de C4 y C5, en una corriente lateral (III) que contiene acetona, metanol y MTBE, y en una corriente de colas (IV), que contiene MTBE. En la corriente de colas (IV) está contenida de manera preferida menos que un 50 % en masa de la acetona que estaba contenida en la corriente (I) empleada de partida.

Otra forma preferida de realización del procedimiento se representa en la Figura 2. En este caso la separación en la corriente (I) de la acetona que está contenida, del metanol y de los compuestos que hierven fácilmente, en particular de los hidrocarburos de C4 y C5, se efectúa de una manera análoga a la de la Figura 1 en la columna K1. La corriente de colas (IV) de la columna K2 es conducida a la columna K2. Allí los compuestos de alto punto de ebullición que están contenidos (unos hidrocarburos de C8 tales como di-isobuteno y 2-metoxi-butano) son separados por lo menos parcialmente como un producto de colas (V). El producto de cabezas (VI) es un MTBE ampliamente liberado de los compuestos que hierven fácilmente, del metanol, de la acetona y de los compuestos que hierven a altas temperaturas y, a causa de su pureza, se puede emplear en el sector farmacéutico y en la analítica como disolventes y agentes de extracción. En particular el producto de cabezas (VI) es apropiado también como material empleado de partida para la preparación de un MTBE isobuteno muy puro por desdoblamiento de retorno en isobuteno y en metanol.

Un tal procedimiento para la preparación de isobuteno por desdoblamiento de retorno del MTBE se representa en la Figura 3. En el caso del procedimiento según la Figura 3 se trata de otra forma de realización preferida del procedimiento. El tratamiento del MTBE empleado de partida (I) se efectúa, de una manera análoga a la de la Figura 2, en las columnas K1 y K2. El producto de cabezas (VI) de la columna K2 es conducido al reactor de desdoblamiento R. El producto de desdoblamiento (VII) es separado en la columna K3 en un producto de cabezas (IX) que contiene el isobuteno que se ha formado, DME y, a causa de la formación de un azeótropo entre el isobuteno y el metanol, algunas proporciones de metanol, y en un producto de colas (VIII) con el MTBE que no se ha convertido químicamente y la mayor parte del metanol resultante. De acuerdo con el invento, la acetona es separada proporcionalmente en la columna K3 a través del sumidero. De acuerdo con el invento, en la corriente (VII) está contenida solamente tan poca cantidad de acetona que la acetona que ha llegado al producto de cabezas no expone a peligros a la especificación del isobuteno. El producto de colas (VIII) puede opcionalmente, después de una separación de metanol, ser devuelto delante de la columna K1, ser devuelto a una síntesis del MTBE S1 o utilizado de otro modo distinto.

Unas preferidas formas de realización para la devolución de la corriente de colas (VII) de la columna K3 se representan en las Figuras 4 y 5.

En la figura 4 se representa una forma preferida de realización del procedimiento, en cuyo caso la corriente de colas (VIII) de la columna K3, después de una separación de metanol, es devuelta delante de la columna K1. A partir de la corriente (VIII) en la columna K7 se separa la mayor parte del metanol como un producto de colas (XVIII). El producto de cabezas (XVII), que contiene MTBE y algunas partes de metanol, es aportado a la columna K1. En la columna K7 la parte predominante de la acetona que está contenida en la corriente (VIII) permanece en el producto de cabezas y se retira de acuerdo con el invento en la columna K1 en la corriente de descarga lateral (III).

La Figura 5 contiene una forma preferida de realización del procedimiento, en cuyo caso la corriente de colas (VIII) de la columna K3 es conducida de retorno a una síntesis del MTBE S1. A la síntesis del MTBE S1 se le aportan por lo menos una corriente de hidrocarburos de C4 (XX) que contiene isobuteno y una corriente (XXI) que contiene metanol. La corriente (XXI) puede contener por ejemplo metanol fresco (de nueva aportación) o el metanol que se había recuperado al realizar la extracción con agua de unas corrientes de C4 que contenían metanol y una subsiguiente separación de metanol y de agua dentro del proceso. El metanol que estaba contenido en la corriente (XXI) se hace reaccionar con el isobuteno que estaba contenido en (XX), en la síntesis del MTBE S1, para dar el MTBE. Este MTBE, directamente o después de una separación por destilación de una corriente (XXII) como la corriente (I) que contiene MTBE, se emplea en la etapa a) del procedimiento conforme al invento. Si, antes del empleo en la etapa a), se separa una corriente (XXII), ésta contiene por lo menos la mayor parte de los hidrocarburos de C4 que no se han convertido químicamente y también todavía algunas proporciones de metanol. Esta forma de realización puede ser ventajosa en particular cuando la separación por destilación de la corriente (XXII) se realiza en una columna de destilación reactiva. El empleo de unas columnas de destilación reactivas en el caso de la síntesis del MTBE constituye un estado de la técnica y se utiliza con el fin de aumentar el grado de conversión del isobuteno en MTBE.

La corriente (I) que contiene MTBE es aportada, tal como se ha descrito, a la columna K1. Opcionalmente, se puede retirar una corriente (Ia) y comercializar p.ej. en forma de un MTBE de calidad técnica. En esta forma de realización preferida, la acetona que está contenida en la corriente (XX) desde el procedimiento llega proporcionalmente a la corriente (I) y se retira desde el proceso a partir de la corriente (III). La concentración de acetona en el circuito cerrado (corrientes (IV), (VI), (VII) y (VIII)) es en este caso tan pequeña que la acetona no llega en una cantidad digna de mención al producto de isobuteno (IX).

Según sea el contenido de agua de las corrientes (XX) y (XXI), en el caso de la variante de procedimiento según la Figura 5 se debe de retirar agua desde el proceso. Unas variantes preferidas para la retirada de agua se han descrito en el documento DE 10 2009 027404.

La figura 6 muestra una forma de realización preferida para el tratamiento ulterior de la corriente de isobuteno (IX) que contiene metanol, que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento. A partir de la corriente (IX), en una columna de extracción K4 se separa metanol por lavado con agua (XIII). El agua cargada con metanol (XI) es separada en la columna K5 en una corriente (XII) que contiene metanol y en agua (XIII), el agua es conducida de retorno a la extracción. La corriente (XII) es conducida de manera preferida de retorno a una síntesis del MTBE. de manera especialmente preferida a la síntesis del MTBE, a partir de la que procede la corriente (I). La corriente de isobuteno (X) saturada con agua, que todavía contiene DME, se purifica aún más a continuación en la columna K6. Junto a la cabeza de la columna se obtiene una corriente (XIV) que contiene DME, la cual normalmente todavía contiene isobuteno. Para la separación del agua es conveniente equipar a la columna K6 con un dispositivo decantador en la cabeza, en el que el agua (XV) se separa como una segunda fase y se puede retirar. En el sumidero de la columna se obtiene el isobuteno (XV). La acetona eventualmente presente en la corriente (IX) no es separada completamente ni en la columna K4 ni tampoco en la columna K6 y llega por lo tanto en su mayor parte al producto de isobuteno (XVI). De acuerdo en el invento, la corriente (IX) está sin embargo amplísimamente exenta de acetona, de manera tal que también la corriente (XVI) está amplísimamente exenta de acetona.

Si en el procedimiento conforme al invento se emplean unas columnas, tales como por ejemplo las columnas que son designadas por K1 hasta K7 en las Figuras 1 hasta 6, entonces éstas se pueden proveer de unas construcciones internas, que están provistas de unos platos, de unas construcciones internas rotatorias, de unas cargas a granel irregulares y/o de unas empaquetaduras ordenadas.

En el caso de los platos de las columnas, se pueden pasar a emplear p.ej. los siguientes tipos:

- unos platos con perforaciones o rendijas en la placa de platos.
- unos platos con cuellos o chimeneas que están cubiertos con campanas, caperuzas o casquetes.
- unos platos con perforaciones en la placa de platos, que están cubiertos por unas válvulas móviles.
- unos platos con unas construcciones especiales.

En el caso del empleo de unas columnas con unas cargas a granel irregulares con diferentes cuerpos de relleno, los cuerpos de relleno pueden estar compuestas a base de casi todos los materiales técnicos, en particular a base de un acero, un acero inoxidable, cobre, carbono, loza, porcelana, vidrio o materiales sintéticos, y se pueden presentar en las más diferentes formas, en particular en la forma de unas esferas, de unos anillos con superficies lisas o perfiladas, de unos anillos con unos puentes internos o unas perforaciones de las paredes, de unos anillos de redes de alambre, de unos cuerpos de sillas de montar o de unas espirales.

Las empaquetaduras con una geometría regular/ordenada se pueden componer p.ej. a base de chapas o tejidos. Unos ejemplos de tales empaquetaduras son las empaquetaduras de tejidos BX de Sulzer que están constituidas a base de un metal o de un material sintético, las empaquetaduras de láminas de Sulzer Mellapak que están constituidas a base de una chapa metálica, las empaquetaduras de alto rendimiento de Sulzer tales como las MellapakPlus, unas empaquetaduras estructuradas de Sulzer (Optiflow), de Montz (BSH) y de Kühni (Rombopak).

El isobuteno que se ha preparado con el procedimiento conforme al invento se puede emplear p.ej. para la preparación de ácido metacrílico, de metacrilato de metilo, de di-isobuteno, de un poliisobuteno, de unos alquifenoles, de cloruro de metalilo o de unos sulfonatos de metalilo. En particular puede ser ventajoso emplear tanto el metanol que se ha obtenido al realizar el desdoblamiento como también el isobuteno para la preparación de metacrilato de metilo. Un tal procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo se ha descrito, por ejemplo, en el documento EP 1 254 887, al que se remite expresamente.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento

#### 45 **Ejemplos**

Ejemplo 1:

El desdoblamiento del MTBE se llevó a cabo en un reactor tubular con una envoltura de calentamiento, a través de la cual circulaba un aceite portador de calor (Marlotherm SH de la entidad Sasol Olefins & Surfactans GmbH). Como catalizador se utilizó una sílice-alúmina que estaba dopada con magnesio. La producción del catalizador se efectuó de un modo correspondiente a la solicitud de patente alemana DE 10 2006 040432, véase el Ejemplo 2. Como educto (producto de partida) se empleó un MTBE de alta pureza, que normalmente no se emplea como un aditivo para combustibles sino en calidad de disolvente (DRIVERON-S de la entidad Evonik Oxeno GmbH).

5 Antes de la entrada en el reactor, el MTBE fue evaporado completamente a 260 °C en un evaporador. El desdoblamiento se llevó a cabo a una temperatura de 261 °C (la temperatura del Marlotherm en la conducción de afluencia de la envoltura del reactor) la presión se ajustó, a través de un dispositivo de mantenimiento de la presión situado al final del reactor, a un valor constante de 0,7 MPa<sub>(abs)</sub>. El material de afluencia de MTBE se reguló a un caudal constante de 1.500 g/h, lo cual, en el caso de una cantidad de de 331 g del catalizador, corresponde a un valor de la WHSV de 4,53 h<sup>-1</sup>. La mezcla gaseosa de desdoblamiento que abandonaba el reactor se condensó completamente y se analizó por medio de una cromatografía de gases.

10 Después de un período de tiempo de permanencia de 1.600 horas el grado de conversión del MTBE en las condiciones de reacción escogidas fue de 90,6 %, la selectividad para el dimetil-éter fue de 3,53 % y la selectividad para el di-isobuteno fue de 0,05 %. Después de 1.613 horas, la acetona se añadió dosificadamente al material de afluencia en el reactor, y este material de afluencia en el reactor y el material de descarga desde el reactor se investigaron mediante un análisis por GC en cuanto a la acetona. Los resultados los muestra la Tabla 4.

15 Tabla 4: Análisis del material de afluencia en el reactor y del material de descarga desde el reactor (en cada caso unas proporciones en masa)

Tiempo [h]	Concentración de acetona en el material de afluencia [ppm en masa]	Concentración de acetona en el material de descarga [ppm en masa]
1.613	342	320
1.627	320	315
1.681	300	298
1.705	311	310
1.729	258	253
1.753	299	280
1.797	314	320
1.837	314	325
1.849	310	305

No se pudo comprobar ninguna disminución apreciable de la concentración de acetona, la tasa de hallazgo renovado se encuentra situada en todos los casos por encima de un 90 % en masa y por consiguiente dentro del marco de la precisión de medición. Durante la adición dosificada de acetona se pudieron comprobar, en unas cantidades de trazas, la metil-vinil-cetona (hasta 8 ppm) y el 2-metoxi-propeno (hasta 2 ppm).

20 El grado de conversión del MTBE y las selectividades para el dimetil-éter y el di-isobuteno permanecieron sin alterar.

Con este Ejemplo se pudo mostrar que la acetona no se descompone apreciablemente en la parte de reacción del desdoblamiento del MTBE y por consiguiente, en el caso de su presencia en el material de afluencia en el reactor, está presente también en una concentración casi inalterada en la parte de descarga de la parte de reacción.

#### Explicaciones acerca de los Ejemplos 2, 3, 4 y 5

25 En los siguientes Ejemplos 2, 3, 4 y 5 se llevaron a cabo unos cálculos con el programa de simulación estacionario ASPEN Plus (versión 2006 de la entidad AspenTech), que explican aún más el invento y reproducen las repercusiones de la retirada de acetona sobre el proceso global de un desdoblamiento del MTBE.

30 Con el fin de producir unos datos transparentes y reproducibles, se emplearon solamente unos datos de sustancias generalmente accesibles. En los Ejemplos, el método de propietario "NRTL-RK" (véase la referencia de H. Renon y J.M. Prausnitz, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures" [Composiciones locales en funciones de excesos termodinámicos para mezclas de líquidos] AIChE J., volumen 14, nº 1, (1968), páginas 135- 144 y O. Redlich y J.N.S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation-of-state. Fugacities of Gaseous Solutions" [Acerca de la termodinámica de unas soluciones V. Una ecuación de estado. Fugacidades de soluciones gaseosas], Chem. Rev., vol. 44, (1979), páginas 223 - 244).

35 Para el modelado de los reactores RS1-1, RS1-2 y RS1-3 en la síntesis del MTBE así como del reactor de desdoblamiento R, en el desdoblamiento del MTBE se utilizaron en los cálculos unos modelos cinéticos de reactores, que se basan en extensos datos experimentales de medición con los respectivos catalizadores. En los Ejemplos se mencionan por lo tanto en cada caso también las temperaturas de reacción que se habían supuesto al realizar el modelado de los reactores. Puesto que también se mencionan en cada caso las composiciones de las corrientes entrantes y salientes de los etapas de reacción, se hace posible para un experto en la especialidad, mediante un reajuste posterior de los reactores con unos grados de conversión previamente establecidos, reparar posteriormente el Ejemplo, sin conocer las ecuaciones exactas para la cinética.



**Ejemplo 2a: (que no es conforme al invento)**

En el Ejemplo 2a se considera una columna K1\*, en la que la corriente empleada de partida (I) que contiene MTBE es liberada solamente de unos compuestos que hierven fácilmente, tales como unos hidrocarburos de C4 y C5. Una tal columna se ha descrito en la mayor parte de los procedimientos que se conocen a partir de la bibliografía, p.ej. en el documento DE 10 2009 027404. Según esto, en la columna K1\* el material empleado de partida (I) que contiene MTBE es separado en un producto de cabezas (II\*) y en un producto de colas (IV\*). Como material de afluencia a la columna K1\* se supone un caudal de la corriente de MTBE (I) (corriente empleada de partida que contiene MTBE) de 1.000 kg/h con la composición que se expone en la Tabla 5 (un MTBE típico para combustibles, compárese con la Tabla 3).

**Tabla 5:** Composiciones de la supuesta corriente de MTBE de entrada (I) así como del material destilado (II\*) y del producto de colas (IV\*) para la columna K1\* para el Ejemplo 2a

	MTBE de entrada (I)	Material destilado de la K1* (II*)	Producto de colas de la K1* (IV*)
Caudal másico [kg/h]	1.000,0	4,2	995,8
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			
Isobuteno			
n-Butano	0,000150	0,035549	
1-/2-Butenos	0,001030	0,244102	
Hidrocarburos de C5	0,002000	0,462191	0,000050
MTBE	0,979165	0,150000	0,982679
2-Metoxi-butano	0,002500	0,000064	0,002510
Metanol	0,009500	0,108011	0,009083
terc.-Butanol	0,003000		0,003013
Agua	0,000005	0,000005	0,000005
Di-isobuteno	0,002500		0,002511
Acetona	0,000150	0,000078	0,000150

La columna K1\* tiene 40 etapas teóricas y se hace funcionar a una presión de 0,35 MPa<sub>(abs)</sub>. La alimentación del material de afluencia (I) se efectúa por encima de la etapa 15, contado desde arriba. El caudal de reflujo, con un valor de 671 kg/h, se ajustó de una manera tal que, por un lado, el contenido de MTBE en el material destilado (II\*) es pequeño (pérdida de MTBE) y, por otro lado, el producto de colas (IV\*) está amplísimamente exento de compuestos que hierven fácilmente (unos hidrocarburos de C4 y C5). El material destilado de esta columna K1\* tiene un contenido restante de 15 % en masa de MTBE y el producto de colas tiene un contenido restante de los hidrocarburos de C4 y C5 de 50 ppm. La acetona contenida en el MTBE empleado de partida (150 ppm) no es separada en este modo de funcionamiento de la columna, y la concentración en el producto de colas (IV\*) tiene un valor inalterado de 150 ppm.

Con este Ejemplo se pudo mostrar que en el caso de un usual modo de funcionamiento de la columna para los compuestos que hierven fácilmente que se ha descrito en la bibliografía, la acetona no es eliminada desde el MTBE empleado de partida (I).

**Ejemplo 2b: (que no es conforme al invento)**

En el Ejemplo 2b el caudal másico de la corriente de material destilado de la columna K1\* es ajustado de tal manera que, a igualdad del caudal de la corriente de reflujo, se separa dentro del material destilado un 80 % en masa de la acetona que estaba contenida en la corriente de afluencia (I). El caudal másico y la composición de la corriente de afluencia (I) así como la presión, el número de etapas y la etapa de alimentación para la columna K1\* permanecen con unos valores inalterados en comparación con el Ejemplo 2a.

Los caudales másicos y la correspondiente composición del material destilado (II\*) y del producto de colas (IV\*) se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Composiciones del material destilado (II\*) y del producto de colas (IV\*) para la columna K1\* para el Ejemplo 2b

	Material destilado de la K1* (II*)	Producto de colas de la K1* (IV*)
Caudal másico [kg/h]	232,9	767,1
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter		
Isobuteno		
n-Butano	0,000644	
1-/2-Butenos	0,004423	
Hidrocarburos de C5	0,008570	0,000006
MTBE	0,942549	0,990281
2-Metoxi-butano	0,001066	0,002935
Metanol	0,040794	
terc.-Butanol	0,001417	0,003480
Agua	0,000021	
Di-isobuteno		0,003259
Acetona	0,000515	0,000039

5 Tal como puede verse a partir de la Tabla 6, el caudal másico del material destilado, de 4,2 kg/h en el Ejemplo 2<sup>a</sup>, se debe de aumentar hasta 233 kg/h, con el fin de separar un 80 % en masa de la acetona que está contenida en la corriente de afluencia (I) a partir del producto de colas (IV\*). El contenido de MTBE en el material destilado está situado en aproximadamente un 94 % en masa. Por lo tanto, es considerable la pérdida de MTBE (22 % en masa). El contenido de los hidrocarburos de C4 y C5 en el material destilado está situado en la suma en aproximadamente 1,4 % en masa. Por consiguiente, esta corriente, sin ningún tratamiento renovado, no es apropiada como un aditivo para combustibles.

**Ejemplo 2c: (que no es conforme al invento)**

15 En el Ejemplo 2c el caudal de la corriente de reflujo de la columna K1\* se aumenta a 947 kg/h y el caudal másico de la corriente de material destilado de la columna K1\* se ajusta de una manera tal que se separa de nuevo dentro del material destilado un 80 % en masa de la acetona que está contenida en la corriente de afluencia (I). El caudal másico y la composición de la corriente de afluencia (I) así como la presión, el número de etapas y la etapa de alimentación para la columna K1\* permanecen con unos valores inalterados en comparación con el Ejemplo 2a.

Los caudales másicos y las correspondientes composiciones del material destilado (II\*) y del producto de colas (IV\*) se muestran en la Tabla 7

20 **Tabla 7:** Composiciones del material destilado (II\*) y del producto de colas (IV\*) para la columna K1\* para el Ejemplo 2c

	Material destilado de la K1* (II*)	Producto de colas de la K1* (IV*)
Caudal másico [kg/h]	130,2	869,8
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter		
Isobuteno		
n-Butano	0,001152	
1-/2-Butenos	0,007909	
Hidrocarburos de C5	0,015331	0,000004
MTBE	0,900536	0,990939
2-Metoxi-butano	0,000530	0,002795
Metanol	0,072946	
terc.-Butanol	0,000638	0,003354
Agua	0,000038	
Di-isobuteno		0,002874
Acetona	0,000921	0,000034

A pesar de un aumento del caudal de reflujo se retiran a través del material destilado todavía siempre aproximadamente un 11 % en masa del MTBE que está contenido en la corriente de afluencia (pérdida de MTBE). El contenido de hidrocarburos de C4 y C5 del material destilado (I\*) se ha aumentado en comparación con el Ejemplo

2b en aproximadamente 2,4 % en masa. De esta manera esta corriente, sin ningún tratamiento renovado, no es apropiada como un aditivo para combustibles.

**Ejemplo 3a: (conforme al invento)**

5 El Ejemplo 3a corresponde al procedimiento que se representa en la Figura 1. La columna K1, al contrario que la columna K1\* en los Ejemplos 2a y 2b, se hace funcionar con una descarga lateral (III). El caudal másico y la composición de la corriente de afluencia (I) permanecen con unos valores inalterados en comparación con el Ejemplo 2a.

10 La columna K1 tiene 52 etapas teóricas y se hace funcionar a una presión de 0,35 MPa<sub>(abs)</sub>. La alimentación del material de afluencia (I) se efectúa por encima de la etapa 27, contado desde arriba. El material de descarga lateral (II) se saca en estado líquido desde la etapa 12 y su caudal es ajustado a 70 kg/h. El caudal de la corriente de reflujo se escogió igual que el del Ejemplo 2a (670 kg/h).

**Tabla 8:** Composiciones del material destilado (II) del material de descarga lateral (III) y del producto de colas (IV) para la columna K1 para el Ejemplo 3<sup>a</sup>

	Material destilado de la K1 (II)	Producto de colas de la K1 (IV)	Material de descarga lateral de la K1 (III)
Caudal másico [kg/h]	4,0	926,0	70,0
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			
Isobuteno			
n-Butano	0,036276		0,000054
1-/2-Butenos	0,245209		0,000593
Hidrocarburos de C5	0,460260	0,000023	0,001758
MTBE	0,150000	0,991320	0,866124
2-Metoxi-butano	0,000018	0,002670	0,000391
Metanol	0,107805		0,129506
terc.-Butanol		0,003222	0,000235
Agua	0,000009		0,000071
Di-isobuteno		0,002700	
Acetona	0,000424	0,000064	0,001267

15 El material destilado (II) de esta columna K1 tiene, igual que en el Ejemplo 2a, un contenido restante de 15 % en masa de MTBE, mientras que el producto de colas (IV) contiene todavía solamente 23 ppm de los hidrocarburos de C5 (véase la Tabla 8). La acetona (150 ppm) que está contenida en el MTBE empleado de partida, se retira en este modo de funcionamiento, en una proporción de 60 % en masa a través de la corriente lateral (II), la corriente de colas (IV) contiene solamente alrededor de un 40 % en masa de la cantidad original. Tal como se puede deducir de la Tabla 8, el caudal másico del material destilado (I) permanece casi inalterado en comparación con el Ejemplo 2a y por consiguiente también está inalterada la pérdida de MTBE a través de esta corriente. En la corriente lateral se retira solo aproximadamente 6 % en masa de la cantidad de MTBE que está contenida en la corriente de afluencia. Al contrario que en las corrientes de materiales destilados en los Ejemplos 2b y 2c, el contenido de los hidrocarburos de C4 y C5 en la corriente lateral es sin embargo pequeño (aproximadamente 2.400 ppm), de manera tal que esta corriente (II) se puede comercializar como un aditivo para combustibles, eventualmente también después de haberse mezclado con una corriente procedente de una síntesis del MTBE.

**Ejemplo 3b: (conforme al invento)**

30 En el Ejemplo 3b, el caudal de la corriente de reflujo de la columna K1, igual que en el Ejemplo 2c, se aumenta a 947 kg/h y el caudal másico de la corriente de material destilado de la columna K1 se ajusta de tal manera que el material destilado (II) tiene de nuevo un contenido restante de MTBE de 15 % en masa. La composición de la corriente de afluencia (I) así como la presión, el número de etapas y la etapa de carga para la corriente de afluencia y la etapa de retirada para la descarga lateral para la columna K1 permanecen en unos valores inalterados en comparación con el Ejemplo 3a.

35 Los caudales másicos y las correspondientes composiciones del material destilado (II), del material de descarga lateral (III) y del producto de colas (IV) se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9:** Composiciones del material destilado (II), del material de descarga lateral (III) y del producto de colas (IV) para la columna K1 para el Ejemplo 3b

	Material destilado de la K1 (II)	Producto de colas de la K1 (IV)	Material de descarga lateral de la K1 (III)
Caudal másico [kg/h]	4,1	925,9	70,0
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			
Isobuteno			
n-Butano	0,035756		0,000038
1-/2-Butenos	0,242768		0,000426
Hidrocarburos de C5	0,462660	0,000004	0,001295
MTBE	0,150000	0,991366	0,866584
2-Metoxi-butano	0,000015	0,002676	0,000323
Metanol	0,108231		0,129344
terc.-Butanol		0,003222	0,000237
Agua	0,000009		0,000071
Di-isobuteno		0,002700	
Acetona	0,000562	0,000032	0,001681

5 Mediante la elevación del caudal de la corriente de reflujo se puede separar en el Ejemplo 3b un 80 % en masa de la acetona que está contenida en la corriente de afluencia, a través del material de descarga lateral y del material destilado, conteniendo el material de descarga lateral aproximadamente un 79 % en masa de la acetona. Al contrario que en los Ejemplos 2 b y 2c, sin embargo, es pequeña la pérdida de MTBE a través del material destilado (I), y a través de la descarga lateral se retira solo aproximadamente un 6 % en masa de la cantidad de MTBE que está contenida en la corriente de afluencia. En comparación con el Ejemplo 3a, mediante una elevación del caudal de la corriente de reflujo se pudo reducir aún más el contenido de los hidrocarburos de C4 y C5 en la corriente lateral (aproximadamente de 1.760 ppm), de manera tal que esta corriente (II) puede ser comercializada de nuevo .como un aditivo para combustibles.

10 Con los Ejemplos 2a, 2b, 2c, 3a y 3b se pudo mostrar que, en el caso de un modo de funcionamiento usual de la columna K1\* para unos compuestos que hierven fácilmente, que se ha descrito en la bibliografía, no se elimina acetona desde el MTBE empleado de partida (I). Mediante elevación del caudal másico de la corriente de material destilado (II)\* y del caudal de la corriente de reflujo se puede eliminar ciertamente acetona con la misma configuración (columna K1\* sin descarga lateral), pero con este modo de funcionamiento está vinculada una pérdida de MTBE indeseadamente alta. Con la configuración conforme al invento de la columna para compuestos que hierven fácilmente - columna K1 con descarga lateral - se puede separar la acetona de una manera eficaz y con menores pérdidas de MTBE.

#### Ejemplo 4: (conforme al invento)

El Ejemplo 4 corresponde al procedimiento representado en la Figura 5 para la preparación de un isobuteno (IX) muy puro, habiéndose supuesto para la purificación del isobuteno una variante según la Figura 6.

25 Como material de afluencia para la síntesis del MTBE S1 se supone según la Figura 5 un caudal de la corriente de hidrocarburos de C4 (XX) de 1.800 kg/h con la composición que se expone en la Tabla 10 con una porción de 60 ppm de acetona (típico material refinado I). Se exponen conjuntamente en la Tabla 10 asimismo la composición y el caudal másico del metanol fresco (XX) que se aporta. La composición y el caudal másico de la corriente de retorno (VIII) que procede de la etapa e) del procedimiento (producto de colas de la columna K3) se representan en la Tabla 13. La cantidad de metanol fresco se ajustó de tal manera que se establece una relación molar del metanol al isobuteno, en el material de afluencia para la síntesis del MTBE, de 1,13.

**Tabla 10:** Composiciones de la corriente de entrada (XX) y del metanol fresco (XXI) así como del material destilado (XXII) y del producto de colas (I) (MTBE empleado de partida) de la columna KS1-1 para el Ejemplo 4

	Material refinado I (XX)	Metanol (XXI)	Material destilado de la KS1-1 (XXII)	MTBE empleado de partida (I)
Caudal másico [kg/h]	1.800,0	120,1	1.249,5	1.117,1
Proporciones en masa [kg/kg]				
Dimetil-éter			0,000709	
Isobutano	0,025500		0,036736	
Isobuteno	0,350000		0,020956	
n-Butano	0,080000		0,115250	
Butadieno	0,001500		0,002161	
1-/2-Butenos	0,542400		0,779989	0,000441
Hidrocarburos de C5	0,000540		0,000056	0,000808
MTBE				0,972864
2-Metoxi-butano				0,003335
Metanol		1,000000	0,043415	0,009500
terc.-Butanol				0,011162
Agua			0,000727	0,000003
Di-isobuteno				0,001768
Acetona	0,000060			0,000119

5 La corriente de hidrocarburos de C4 (XX), el metanol fresco (XXI) y la corriente de devolución que contiene metanol (VIII) se mezclan en la etapa S1 del procedimiento y se aportan a una síntesis del MTBE. La síntesis del MTBE se compone en el Ejemplo 4 de tres reactores adiabáticos de lecho sólido, conectados en serie RS1-1, RS1-2 y RS1-3 y de una columna de destilación KS1-1. El primer reactor RS1-1 está ejecutado como un reactor en circuito cerrado. Se supone un relleno de los reactores con Amberlyst® 15 (de Rohm & Haas). El reactor RS1-1 es modelado con un volumen de 3,25 m<sup>3</sup>, el RS1-2 lo es con uno de 1,8 m<sup>3</sup> y el RS1-3 lo es con uno de 1 m<sup>3</sup>. La temperatura de entrada en el reactor RS1-1 es de 42 °C, el caudal supuesto de la corriente en circuito cerrado es de 5.100 kg/h. La temperatura de entrada en el reactor RS1-2 es de 40 °C y la temperatura de entrada en el reactor RS1-3 es de 36 °C. En estas condiciones resulta un grado de conversión del isobuteno, a lo largo de la totalidad de los tres reactores, de aproximadamente 96 %. Como reacción secundaria en el modelo cinético utilizado se consideran la formación de TBA a partir de isobuteno y agua, la dimerización de isobuteno para dar di-isobuteno, la reacción de metanol para dar DME y agua así como la formación de 2-metoxi-butano a partir de n-butenos.

10 El material de descarga desde el reactor, procedente del reactor RS1-3, se aporta a la columna KS1-1. La columna tiene 70 etapas teóricas y la afluencia se efectúa por encima de la etapa 50, contado desde arriba. La columna se hace funcionar con una relación de reflujo de 0,9 y a una presión de 0,65 MPa<sub>(abs)</sub>. El producto de colas (I) (MTBE empleado de partida) representa un MTBE de calidad técnica, véase la Tabla 10. La columna KS1-1 llega completamente al sumidero. El material destinado (XXII) se compone predominantemente de unos hidrocarburos C4 así como de metanol, del DME que se ha formado en la síntesis del MTBE así como de agua. En otras etapas de tratamiento que son conocidas a partir de la bibliografía, por ejemplo p.ej. en una etapa de extracción, el material destilado (XXII) se puede liberar de compuestos oxigenados y tratar ulteriormente para dar otros productos valiosos.

25 La corriente de MTBE (I) contiene en la suma todavía aproximadamente 1.250 ppm de hidrocarburos de C4 y C5 así como aproximadamente 120 ppm de acetona. A partir de esta corriente se separan en la columna K1, conforme al invento, los hidrocarburos de C4 y C5 así como la acetona. La columna K1 tiene, igual a como en los Ejemplos 3a y 3b, 52 etapas teóricas y se hace funcionar con un caudal de reflujo de 1.341 kg/h y a una presión de 0,35 MPa<sub>(abs)</sub>. La alimentación del material de afluencia (I) se efectúa por encima de la etapa 27, contado desde arriba, el material de descarga lateral (II) es sacado en estado líquido en la etapa 12 y su caudal es ajustado a 70 kg/h.

30 La Tabla 11 muestra los datos del material destilado (II), del material de descarga lateral (III) y del producto de colas (IV) de la columna K1.

**Tabla 11:** Composiciones del material destilado (II), del material de descarga lateral (III) y del producto de colas (IV) de la columna K1 para el Ejemplo 4

	Material destilado de la K1 (II)	Material de descarga lateral de la K1 (III)	Producto de colas de la K1 (IV)
Caudal másico [kg/h]	1,8	70,0	1.045,2
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			
Isobutano			
Isobuteno			
n-Butano	0,000004		
Butadieno			
1-/2-Butenos	0,264378	0,000133	
Hidrocarburos de C5	0,476646	0,000424	0,00001
MTBE	0,150000	0,848364	0,982642
2-Metoxi-butano	0,000017	0,000369	0,003539
Metanol	0,108444	0,148768	
terc.-Butanol		0,000384	0,011903
Agua	0,000005	0,000051	
Di-isobuteno			0,001889
Acetona	0,000506	0,001507	0,000025

5 El material destilado de la columna K1 tiene un contenido restante de 15 % en masa de MTBE. La corriente lateral contiene la parte predominante de acetona contenida en la corriente (I) (aproximadamente 79 % en masa). Mientras que el producto de colas (IV) contiene conforme al invento solamente muy poca cantidad de acetona (25 ppm, 20 % en masa de la cantidad contenida en la corriente (I)).

10 La corriente de MTBE (IV) que ha sido liberada de compuestos que hierven fácilmente y de acetona, es aportada a la columna K2, en la que se separan predominantemente el di-isobuteno y el 2-metoxi-butano a través del sumidero (V). La columna tiene 105 etapas teóricas y se hace funcionar con una relación de reflujo de 3,2 y a una presión de 0,8 MPa (abs). La adición de la corriente (IV) se efectúa por encima de la etapa 40, contado desde arriba. Como el producto de cabezas (VI) se obtiene una fracción en forma gaseosa que contiene por encima de 98 % en masa de MTBE. El contenido de 2-metoxi-butano en el material destilado se ajustó a 2.000 ppm en masa (véase la Tabla 12). La acetona llega en esta columna completamente dentro del material destilado.

15 **Tabla 12:** Composiciones del producto de colas (V) y del material destilado (VI) de la columna K2 así como del material de descarga desde el reactor (VII) procedente del reactor R para el Ejemplo 4

	Producto de colas de la K2 (V)	Material destilado de la K2 (VI)	Material de descarga desde el reactor (VII)
Caudal másico [kg/h]	20,9	1024,3	1.024,3
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			0,002300
Isobutano			
Isobuteno			0,539935
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos			0,000205
Hidrocarburos de C5		0,000001	0,000001
MTBE	0,826570	0,985827	0,147638
2-Metoxi-butano	0,078959	0,002000	0,001678
Metanol			0,301598
terc.-Butanol		0,012146	0,003024
Agua			0,003116
Di-isobuteno	0,094471		0,000480
Acetona		0,000026	0,000026

20 La fracción de MTBE (VI) es aportada, después de un calentamiento adicional hasta la temperatura de reacción, según la Figura 5, al reactor de desdoblamiento en la etapa d) del procedimiento. El reactor de desdoblamiento es modelado con un volumen del reactor de 0,9 m<sup>3</sup>, habiéndose supuesto un relleno con un catalizador que se compone formalmente de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio, y cuya preparación se ha descrito en el documento de patente DE 102006040432.7.

5 El reactor se hace funcionar a 289°C y 0,7 MPa<sub>(abs)</sub>. En el caso de estas condiciones de reacción resulta un grado de conversión del MTBE de aproximadamente 85 %, el grado de conversión del 2-metoxi-butano es de aproximadamente 16 %. A causa de la limitación de la porción de 2-metoxi-butano a 2.000 ppm en masa en el material de afluencia al reactor, sin embargo, a pesar del desdoblamiento del 2-metoxi-butano para dar los 1- y 2-butenos, no se somete a peligro a una especificación usual en el comercio para butenos lineales en el producto de isobuteno. Para la acetona según el Ejemplo 1, no se supone ninguna conversión química. La composición del material de descarga desde el reactor (IV) se muestra en la Tabla 12.

10 El material de descarga desde el reactor (VII) es condensado parcialmente y aportado en forma bifásica a la columna K3. La columna tiene 45 etapas teóricas y se hace funcionar con una relación de reflujo de 0,3 y a una presión de 0,65 MPa (abs). La adición de la corriente de afluencia (VI) se efectúa por encima de la etapa de separación 28, contado desde arriba. El producto de colas se compone predominantemente de un MTBE que no se ha convertido químicamente (aproximadamente 33 % en masa) y de metanol (aproximadamente 64 % en masa) así como la parte predominante de la acetona que está contenida en la corriente de afluencia (56 ppm), véase la Tabla 13. La corriente (VIII) es devuelta a la síntesis del MTBE S1.

15 El producto de cabezas (IX) es un isobuteno con una pureza de más que 95 % de masa de isobuteno. Los límites solicitados en una típica especificación de un isobuteno para butenos lineales (< 1.000 ppm en masa) y para los hidrocarburos de C5 (< 1.000 ppm en masa) se respetan de un modo seguro, véase también la Tabla 1. La acetona está contenida solamente en una concentración de 3 ppm, lo cual sin embargo corresponde todavía a aproximadamente 6 % en masa de la cantidad de acetona que está contenida en la corriente de afluencia (VII).

20 **Tabla 13:** Composiciones del producto de colas (VIII) y del material destilado (IX) de la columna K3 para el Ejemplo 4

	Producto de colas de la K3 (VIII)	Material destilado de la K2 (IX)
Caudal másico [kg/h]	446,4	577,9
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter	0,000019	0,004061
Isobutano		
Isobuteno	0,000500	0,956601
n-Butano		
Butadieno		
1-/2-Butenos	0,000025	0,000344
Hidrocarburos de C5	0,000001	
MTBE	0,338774	0,000001
2-Metoxi-butano	0,003850	
Metanol	0,642355	0,038392
terc.-Butanol	0,006940	
Agua	0,006377	0,000598
Di-isobuteno	0,001102	
Acetona	0,000056	0,000003

25 En la columna de extracción K4, la corriente (IX) es lavada con agua (XI), con el fin de eliminar el metanol que todavía está contenido. La columna K4 tiene 5 etapas teóricas y se hace funcionar a una presión de 1,2 MPa<sub>(abs)</sub>. La alimentación del agua fresca (XIII) se efectúa en la etapa 1 contado desde arriba y la descarga del agua cargada con metanol (XI) (fase acuosa) se efectúa en la etapa 5 y el material de descarga de la corriente de isobuteno húmedo exento de metanol (X) (fase orgánica) se efectúa en la etapa 1.

**Tabla 14:** Composiciones del agua fresca, de la fase orgánica (X) y de la fase acuosa (XI) de la columna K4 para el Ejemplo 4

	Agua fresca (XIII)	Fase orgánica de la K4 (X)	Fase acuosa de la K4 (XI)
Caudal másico [kg/h]	100,0	555,5	122,4
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter		0,003929	0,001342
Isobutano			
Isobuteno		0,994815	0,001612
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos		0,000358	0,000001
Hidrocarburos de C5			
MTBE		0,000001	
2-Metoxi-butano			
Metanol		0,000002	0,181264
terc.-Butanol			
Agua	1,000000	0,000892	0,815776
Di-isobuteno			
Acetona		0,000002	0,000005

5 Las composiciones del agua fresca, de la fase orgánica (X) y de la fase acuosa (XI) de la columna K4 se representan en la Tabla 14.

Opcionalmente, la corriente (XI) puede ser separada de nuevo en agua y metanol en otra columna de destilación K5, como se representa en la Figura 6.

La corriente húmeda de isobuteno (X) está casi exenta de metanol, pero sigue conteniendo todavía DME. La acetona se había empobrecido insignificadamente en la extracción.

10 La corriente de isobuteno (X) es aportada a la columna K6, con el fin de separar el agua restante y el dimetil-éter. La columna tiene 70 etapas teóricas y se hace funcionar con una relación de reflujo de 81 y a una presión de 1,0 MPa<sub>(abs)</sub>. La adición de la corriente de afluencia (X) se efectúa por encima de la etapa 8, contado desde arriba. La columna tiene un decantador en la cabeza, por el que se retira agua (XV) como la segunda fase.

15 Las composiciones del material destilado (XIV), de la fase acuosa (XV) del decantador en la cabeza y del producto de colas (XVI) de la columna K6 se muestran en la Tabla T15.

**Tabla 15:** Composiciones del material destilado (XIV), de la fase acuosa (XV) del decantador en la cabeza y del producto de colas (XVI) de la columna K6 para el Ejemplo 4

	Material destilado de K6 (XIV)	Fase acuosa del decantador K6 (XV)	Producto de colas de la K6 (XVI)
Caudal másico [kg/h]	18,2	0,3	537,0
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter	0,119747	0,014149	
Isobutano			
Isobuteno	0,870535	0,000425	0,999629
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos	0,000067		0,000368
Hidrocarburos de C5			
MTBE			0,000001
2-Metoxi-butano			
Metanol	0,000061	0,000665	
terc.-Butanol			
Agua	0,009590	0,984760	
Di-isobuteno			
Acetona			0,000002



El material destilado (XIV) de la columna K6 contiene todavía aproximadamente un 87 % en masa de isobuteno. El DME puede opcionalmente ser aumentado a una concentración más alta en otra columna y el isobuteno puede ser conducido de retorno a la columna K6.

5 El producto de colas es un isobuteno con una pureza mayor que 99,9 % en masa y satisface la especificación según la Tabla 1. En particular, la suma de los materiales oxigenados es más pequeña que 10 ppm y la concentración de acetona está situada en 2 ppm.

**Ejemplo 5: (que no es conforme al invento)**

10 El Ejemplo 4 sirve como Ejemplo comparativo y no contiene el procedimiento del invento. Por consiguiente, se considera un procedimiento similar al de la Figura 5, habiéndose suprimido sin embargo la etapa b) del procedimiento, es decir la retirada de la acetona en el material de descarga lateral de la columna K1. En lugar de la columna K1 con descarga lateral se emplea una sencilla columna de destilación K1\* de acuerdo con el Ejemplo 2a. Todas las otras etapas del procedimiento y configuraciones de las columnas permanecen inalteradas en comparación con el Ejemplo 5.

15 Como afluencia para la síntesis del MTBE S1 se supone, de una manera análoga a la del Ejemplo 4, un caudal de la corriente de hidrocarburos de C4 (XX) de 1.800 kg/h con una composición inalterada, véase la Tabla 10. En la Tabla 16 se exponen la composición y el caudal másico del metanol fresco (XX) que se ha aportado. La composición y el caudal másico de la corriente de devolución (VIII) (producto de colas de la columna K3), que procede de la etapa e) del procedimiento, se representan en la Tabla 19. La cantidad de metanol fresco se ajustó de tal manera que se establece de nuevo una relación molar del metanol al isobuteno en el material de afluencia para la síntesis del  
20 MTBE de 1,13.

**Tabla 16:** Composiciones del metanol fresco (XXI) así como del material destilado (XXII) y del producto de colas (I) (MTBE empleado de partida) de la columna KS1-1 para el Ejemplo 5

	Material destilado de la KS1-1 (XXII)	Metanol (XXI)	MTBE empleado de partida (I)
Caudal másico [kg/h]		90,8	1.129,3
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			
Isobutano			
Isobuteno			
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos			0,000453
Hidrocarburos de C5			0,000824
MTBE			0,969930
2-Metoxi-butano			0,003418
Metanol		1,000000	0,009500
terc.-Butanol			0,012502
Agua			0,000004
Di-isobuteno			0,001776
Acetona			0,001594

25 La corriente de hidrocarburos de C4 (XX), el metanol fresco (XXI) y la corriente de devolución (VIII) que contiene metanol se mezclan en la etapa de procedimiento S1 y se aportan a una síntesis del MTBE. La disposición de los reactores, los tamaños de estos reactores, así como las temperaturas de entrada permanecen sin alterar en comparación con el Ejemplo 4. En estas condiciones, se establece de nuevo un grado de conversión global del isobuteno de aproximadamente 96 %. El material de descarga desde el reactor RS1-3 se aporta de nuevo a la columna KS1-1. El número de etapas, la relación de reflujo y la presión en las columnas permanecen sin alterar en  
30 comparación con el Ejemplo 4. Las composiciones y los caudales másicos del material destilado (XXII) y del producto de colas (I) (MTBE empleado de partida) se representan en la Tabla 16. Hay que tener en cuenta que a causa de faltar la separación en la columna K1 y de la concentración creciente de acetona, que está vinculada con ello, en la corriente de reflujo (VIII), la concentración de acetona en el MTBE empleado de partida (I) se ha aumentado manifiestamente a aproximadamente 1.600 ppm en comparación con el Ejemplo 4.

35 A partir de la corriente de MTBE (I) se separan en la columna K1\* los hidrocarburos de C4 y C5. La columna K1\* tiene, igual a como en el Ejemplo 2a, 40 etapas teóricas y se hace funcionar a una presión de 0,35 MPa<sub>(abs)</sub>. La alimentación del material de afluencia (I) se efectúa por encima de la etapa 15, contado desde arriba. Con el fin de alcanzar, de una manera análoga a la del Ejemplo 2a, una concentración de 50 ppm de los hidrocarburos de C4 y

C5 en el producto de colas (IV\*) la columna se hace funcionar con un reflujo de 826 kg/h. La Tabla 17 muestra las composiciones de la corriente de material destilado (II\*) y de la corriente de colas (IV\*) de la columna K1\*.

**Tabla 17:** Composiciones del material destilado (II\*) y del producto de colas (IV\*) para la columna K1\* para el Ejemplo 5

5

	Material destilado de la K1* (II*)	Producto de colas de la K1* (IV*)
Caudal másico [kg/h]	1,9	1.127,4
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter		
Isobutano		
Isobuteno		
n-Butano	0,000004	
Butadieno		
1-/2-Butenos	0,273941	
Hidrocarburos de C5	0,467714	0,000050
MTBE	0,150000	0,971288
2-Metoxi-butano	0,000086	0,003424
Metanol	0,107314	0,009338
terc.-Butanol		0,012523
Agua	0,000006	0,000004
Di-isobuteno		0,001778
Acetona	0,000936	0,001595

La acetona en este modo de funcionamiento, tal como ya se ha mostrado en el Ejemplo 2a, no es separada ni retirada desde el procedimiento.

10

La corriente de MTBE (IV\*) se aporta a la columna K2, en la que se separan el di-isobuteno y el 2-metoxi-butano a través del sumidero (V). El número de etapas y la presión en la columna permanecen sin alterar en comparación con el Ejemplo 4. La relación de reflujo es de 2,9. Las composiciones y los caudales másicos de los productos de cabezas y de colas de la columna K2 se representan en la Tabla 18. La acetona llega en esta columna de nuevo completamente dentro del material destilado.

**Tabla 18:** Composiciones del producto de colas (V) y del material destilado (VI) de la columna K2 así como del material de descarga desde el reactor (VII) de este reactor R para el Ejemplo 5

15

	Producto de colas de la K2 (V)	Material destilado de la K2 (VI)	Material de descarga desde el reactor (VII)
Caudal másico [kg/h]	22,5	1.104,9	1.104,9
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter			0,002344
Isobutano			
Isobuteno			0,533905
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos			0,000205
Hidrocarburos de C5		0,000051	0,000051
MTBE	0,837882	0,974011	0,145868
2-Metoxi-butano	0,073196	0,002000	0,001678
Metanol		0,009529	0,307412
terc.-Butanol		0,012778	0,003182
Agua		0,000004	0,003253
Di-isobuteno	0,088922		0,000474
Acetona		0,001628	0,001628

20

La fracción de MTBE (VI), después de una evaporación y de un calentamiento ulterior hasta la temperatura de la reacción, se aporta, según la Figura 5, al reactor de desdoblamiento en la etapa d) del procedimiento. El volumen del reactor, el relleno con el catalizador y la presión en el reactor permanecen sin alterar en comparación con el Ejemplo 4. La temperatura en el reactor es aumentada hasta 292°C con el fin de conseguir de nuevo un grado de conversión del MTBE de aproximadamente 85 % y un grado de conversión del 2-metoxi-butano de aproximadamente 16 %. Para la acetona, de nuevo no se supone ninguna conversión química. La composición del material de descarga desde el reactor (IV) se muestra en la Tabla 18.

5 El material de descarga desde el reactor (VII) es condensado parcialmente y aportado en una forma bifásica a la columna K3. El número de etapas, la relación de reflujo y la presión en la columna permanece inalterado en comparación con el Ejemplo 4. Igual, en el Ejemplo 4 se destilan solo aproximadamente 6 % en masa de acetona contenida en la corriente de afluencia (VII) dentro del producto de cabezas (IX), aproximadamente 94 % en masa de acetona llegan al producto de colas (VIII) véase la Tabla 19. Puesto que sin embargo la concentración en el material de afluencia es muy alta a causa de una retirada ausente de acetona, llegan aproximadamente 170 ppm de acetona al producto de cabezas.

10 **Tabla 19:** Composiciones del producto de colas (VIII) y del material destilado (IX) de la columna K3 para el Ejemplo 5

	Producto de colas de la K3 (VIII)	Material destilado de la K2 (IX)
Caudal másico [kg/h]	488,4	616,5
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter	0,000021	0,004184
Isobutano		
Isobuteno	0,000500	0,956450
n-Butano		
Butadieno		
1-/2-Butenos	0,000025	0,000348
Hidrocarburos de C5	0,000082	0,000026
MTBE	0,330005	0,000001
2-Metoxi-butano	0,003796	
Metanol	0,647238	0,038214
terc.-Butanol	0,007198	
Agua	0,006596	0,000604
Di-isobuteno	0,001073	
Acetona	0,003466	0,000172

15 La corriente (VIII) es devuelta a la síntesis del MTBE S1, el producto de cabezas (IX) es tratado ulteriormente de una manera análoga a la del Ejemplo 4 en las columnas K4 y K6. El número de etapas y las presiones en las columnas permanecen sin alterar para ambas columnas en comparación con el Ejemplo 4. La columna K6 se hace funcionar con una relación de reflujo de 73. Las composiciones correspondientes de las corrientes se muestran en las Tablas 20 y 21.

**Tabla 20:** Composiciones del agua fresca, de la fase orgánica (X) y de la fase acuosa (XI) de la columna K4 para el Ejemplo 5

	Agua fresca (XIII)	Fase orgánica de la K4 (X)	Fase acuosa de la K4 (XI)
Caudal másico [kg/h]	100,0	592,7	123,8
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter		0,004060	0,001401
Isobutano			
Isobuteno		0,994541	0,001717
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos		0,000361	0,000001
Hidrocarburos de C5		0,000027	
MTBE		0,000001	
2-Metoxi-butano			
Metanol		0,000003	0,190243
terc.-Butanol			
Agua	1,000000	0,000894	0,806316
Di-isobuteno			
Acetona		0,000112	0,000323

**Tabla 21:** Composiciones del material destilado (XIV), de la fase acuosa (XV) del decantador en la cabeza y del producto de colas (XVI) de la columna K6 para el Ejemplo 5

	Material destilado de la K6 (XIV)	Fase acuosa del decantador de la K6 (XV)	Producto de colas de la K6 (XVI)
Caudal másico [kg/h]	20,1	0,3	572,3
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter	0,119758	0,014157	
Isobutano			
Isobuteno	0,870501	0,000426	0,999483
n-Butano			
Butadieno			
1-/2-Butenos	0,000069		0,000372
Hidrocarburos de C5			0,000028
MTBE			0,000001
2-Metoxi-butano			
Metanol	0,000081	0,000875	
terc.-Butanol			
Agua	0,009589	0,984537	
Di-isobuteno			
Acetona	0,000003	0,000005	0,000116

5 Tal como se puede reconocer a partir de las Tablas 20 y 21, ciertamente la acetona se empobrece todavía ligeramente en la columna de extracción K4, pero a pesar de todo el caudal del producto de isobuteno (XVI) alcanza con 116 ppm un valor que sobrepasa manifiestamente a la especificación solicitada en la Tabla 1 (materiales oxigenados menos que 10 ppm).

10 Mediante la confrontación del Ejemplo 4 (conforme al invento) con el Ejemplo 5 (que no es conforme al invento) se pudieron mostrar de una manera muy evidente las ventajas del procedimiento conforme al invento. Mediante la ausencia de la etapa b) del procedimiento (retirada de la acetona) la acetona se enriquece en el circuito cerrado y llega en unas concentraciones indeseadamente altas al producto de isobuteno.

Lista de signos de referencia:

- (I), (Ia) corriente que contiene MTBE o respectivamente un MTBE de calidad técnica
- (II) producto de cabezas de la K1, que contiene unos hidrocarburos de C4 y C5
- 15 (III) corriente lateral de la K1, que contiene acetona, metanol y MTBE
- (IV) producto de colas de la K1, que contiene MTBE
- (V) producto de colas de la K2, que contiene unos componentes que hierven a más altas temperaturas que el MTBE
- (VI) producto de cabezas de la K2, que contiene MTBE
- 20 (VII) producto de desdoblamiento de la K2, que contiene por lo menos MTBE, isobuteno y metanol
- (VIII) producto de colas de la K3, que contiene MTBE y metanol
- (IX) producto de cabezas de la K3, que contiene isobuteno
- (X) corriente de la K4, enriquecida en isobuteno
- (XI) corriente de extracción de la K4, que contiene metanol
- 25 (XII) producto de cabezas de la K5, que contiene metanol
- (XIII) producto de colas de la K5 y/o agente de extracción para la K4
- (XIV) producto de cabezas de la K6, que contiene agua
- (XV) corriente lateral de la K6, que contiene dimetil-éter
- (XVI) producto de colas de la K6, que contiene isobuteno
- 30 (XVII) producto de cabezas de la K7, que contiene MTBE
- (XVIII) producto de colas de la K7, que contiene metanol
- (XX) corriente que contiene isobuteno para la S1
- (XXI) corriente que contiene metanol para la S1
- (XXII) producto que contiene MTBE de la S1
- 35 (K1) columna de destilación en la etapa b) del procedimiento
- (K2) columna de destilación en la etapa c) del procedimiento
- (K3) columna de destilación en la etapa e) del procedimiento
- (K4) columna de destilación en la etapa f) del procedimiento
- (K5) columna de destilación
- 40 (K6) columna de destilación

- (K7) columna de destilación
- (R) desdoblamiento del MTBE en la etapa d) del procedimiento
- (S1) síntesis del MTBE

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de un metil-terc.-butil-éter (MTBE) de calidad técnica, que comprende las siguientes etapas:
  - a) poner a disposición un MTBE (I) de calidad técnica, que contiene por lo menos MTBE, metanol, unos hidrocarburos de C4, unos hidrocarburos de C5 y acetona; y
  - b) separar por destilación el MTBE de calidad técnica (I) en un producto de cabezas (II) que contiene hidrocarburos de C4 y C5, en una corriente lateral (III) que contiene acetona, metanol y MTBE, y en un producto de colas (IV) que contiene MTBE.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la separación por destilación en la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el producto de colas (IV) contenga menos que un 50 % en masa de la acetona que está contenida en el MTBE de calidad técnica (I).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la separación por destilación en la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo en una columna de destilación y la corriente lateral (III) se saca en estado líquido.
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que el producto de colas (IV) que contiene MTBE, procedente de la etapa b) del procedimiento, se separa, en una etapa c) del procedimiento en otra destilación, en un producto de cabezas (VI) que contiene MTBE y en un producto de colas (V) que contiene unos componentes que hierven a temperaturas más altas que el MTBE.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la separación por destilación en la etapa c) del procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE tenga una concentración de menos que 2.500 ppm en masa de 2-metoxi-butano.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque el producto de colas (IV) que contiene MTBE, o el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE, contiene menos que 50 ppm en masa de acetona.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el producto de colas (IV) que contiene MTBE, o el producto de cabezas (VI) que contiene MTBE, se desdobra catalíticamente en una etapa d) del procedimiento, mediando obtención de un producto de desdoblamiento (VII) que contiene por lo menos MTBE, isobuteno y metanol.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el desdoblamiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido en la fase gaseosa, en un intervalo de temperaturas de 150 a 500 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el producto de desdoblamiento (VII) que se ha obtenido en la etapa d) del procedimiento, se separa, en una etapa e) del procedimiento en otra destilación, en un producto de cabezas (IX) que contiene isobuteno y en un producto de cabezas (VIII) que contiene MTBE y metanol.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que el producto de cabezas (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento y que contiene isobuteno, contiene menos que 10 ppm en masa de acetona.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, caracterizado por que, a partir del producto de cabezas (IX) que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento y que contiene isobuteno, se eliminan, en otra etapa f) del procedimiento, el metanol por extracción y/o el dimetil-éter por destilación.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que en la etapa f) del procedimiento, a partir del producto de cabezas (IX) que contiene isobuteno, se elimina el metanol por extracción mediante un agente de extracción (XIII) y por evacuación de una corriente de extracción (XI) que contiene metanol y por evacuación de una corriente (X) enriquecida en isobuteno.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que la corriente de extracción (XI) que contiene metanol es separada, en otra etapa del procedimiento en una destilación, en un producto de cabezas (XII) que contiene metanol y en un producto de colas (XIII) que contiene el agente de extracción (XIII).
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 13, caracterizado porque el producto de colas (VIII), que se ha obtenido en la etapa e) del procedimiento y que contiene MTBE y metanol, se devuelve total o parcialmente a la etapa b) del procedimiento.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que la corriente de colas (VIII) que contiene MTBE y metanol, es separada, en otra etapa de procedimiento en una destilación, en un producto de colas (XVIII) que contiene metanol y en un producto de cabezas (XVII) que contiene MTBE, siendo devuelto el producto de cabezas (XVII) total o parcialmente a la etapa b) del procedimiento.
- 5 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que la corriente de colas (VIII) que contiene MTBE y metanol, así como por lo menos otra corriente (XXI) que contiene metanol y una corriente que contiene isobuteno (XX) se aportan a una síntesis del MTBE (S1), y un producto que contiene MTBE (XXII) se devuelve total o parcialmente a la etapa b) del procedimiento.

Figura 1

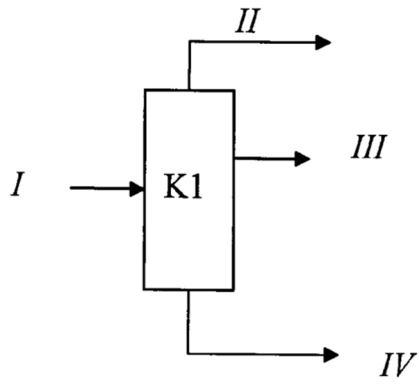


Figura 2

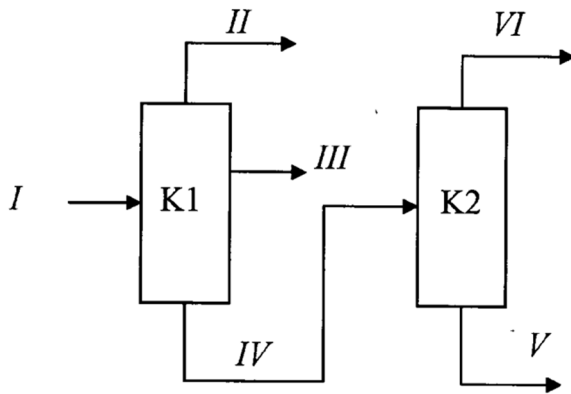




Figura 3

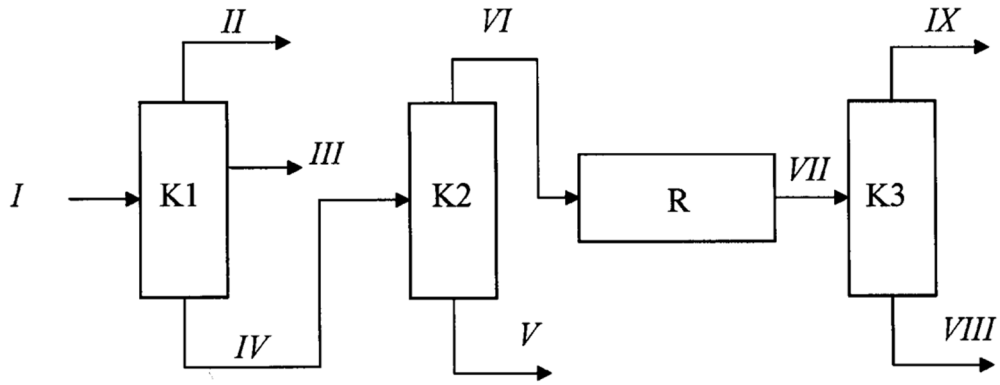


Figura 4

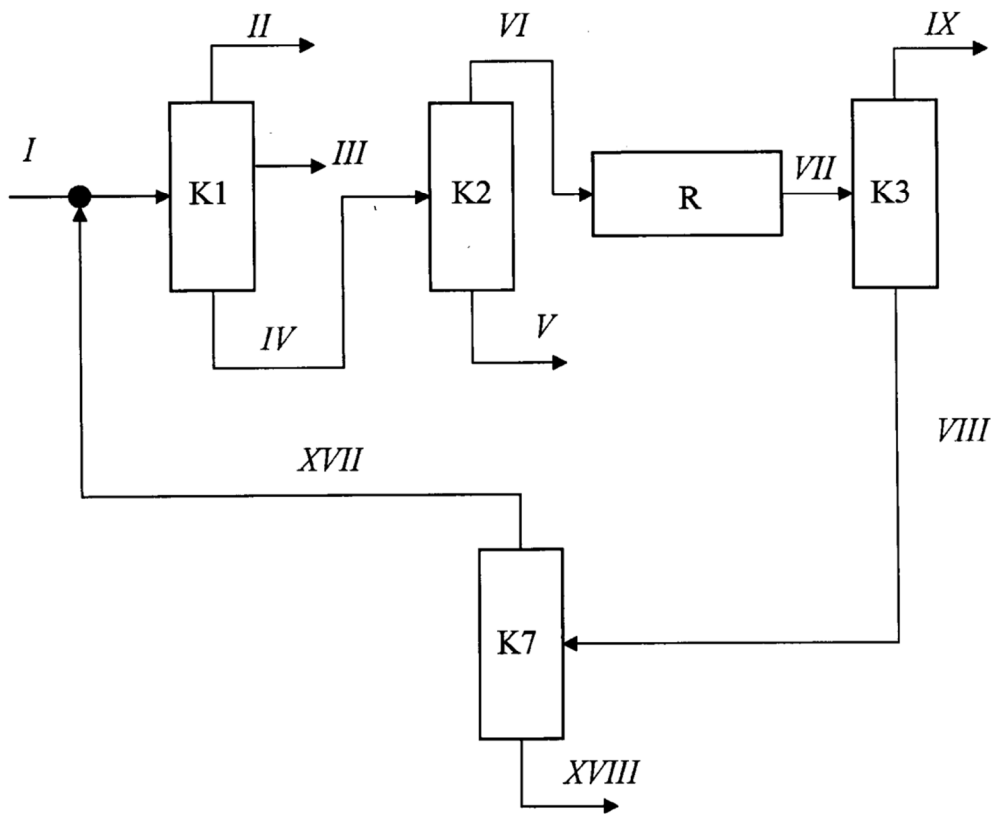


Figura 5

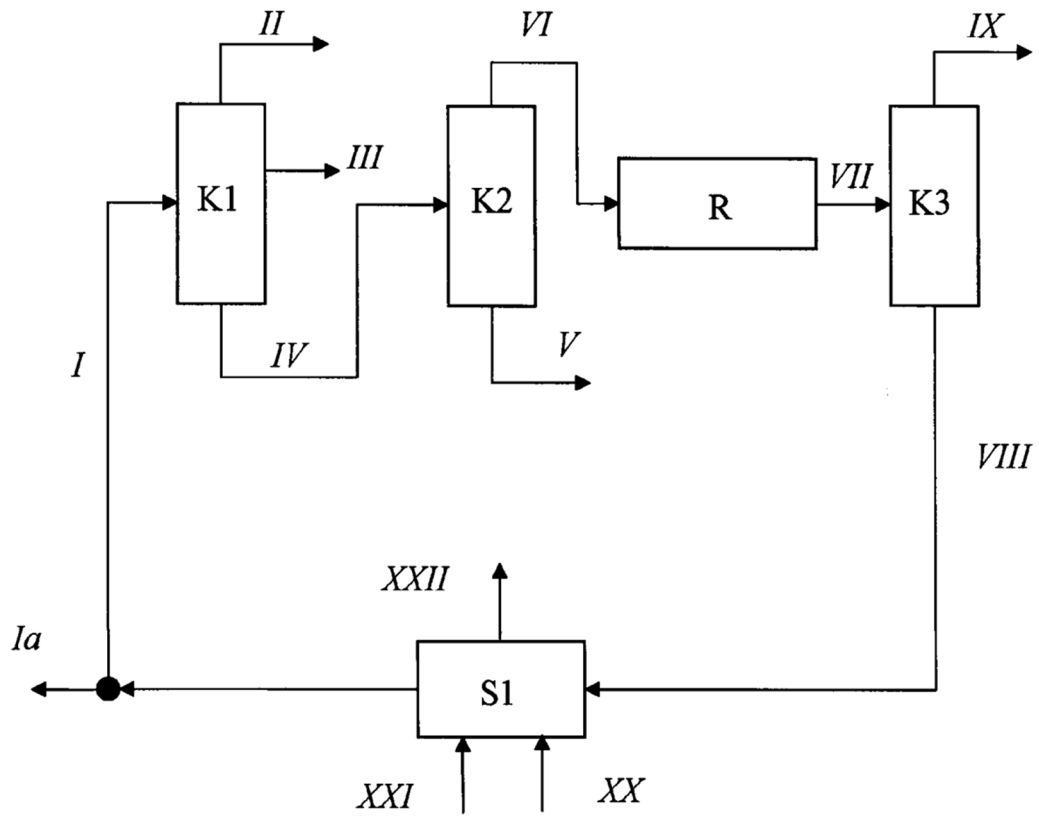


Figura 6

