

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 085**

51 Int. Cl.:

C07C 2/28 (2006.01)

C07C 7/177 (2006.01)

C07C 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2003 E 03013917 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 1388528**

54 Título: **Procedimiento para la oligomerización de isobuteno en corrientes de hidrocarburos con contenido en n-buteno**

30 Prioridad:

06.08.2002 DE 10235934

13.02.2003 DE 10306214

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

08.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BECKMANN, ANDREAS, DR.;;
NIERLICH, FRANZ, DR.;;
PETERS, UDO, DR.;;
BÜSCHKEN, WILFRIED, DR.;;
KERKER, LOTHAR, DR.;;
MASCHMEYER, DIETRICH, DR. y
RÖTTGER, DIRK, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 540 085 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 oligomerización de isobuteno en corrientes de hidrocarburos con contenido en n-buteno

La invención se refiere a un procedimiento para la oligomerización de isobuteno en mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido, sólida, en el que la resina intercambiadora de iones de carácter ácido contiene grupos ácido sulfónico cuyos protones fueron intercambiados en parte por iones de metales.

Una mezcla a base de 2,4,4-trimetilpent-1-eno y 2,4,4-trimetilpent-2-eno, designada técnicamente la mayoría de las veces como diisobuteno, se obtiene a escala industrial mediante dimerización de isobuteno. Es un componente combustible codiciado, en particular después de la hidrogenación para formar la correspondiente parafina (isooctano, 2,4,4-trimetilpentano) debido a su elevado índice de octano (una medida del poder antidetonante del combustible del carburador). Isooctano sirve también como referencia para la determinación del índice de octano. Para el empleo como aditivo de combustibles pueden aprovecharse también mezclas del diisobuteno o bien isooctano que contienen otros isómeros C_8 o hidrocarburos con otros números de C.

Para el uso en síntesis se desean normalmente purezas más elevadas del diisobuteno. Mediante la hidroformilación del diisobuteno se obtiene 3,5,5-trimetilhexanal, el cual puede ser oxidado en el correspondiente ácido carboxílico. El ácido carboxílico encuentra empleo para la preparación de peróxidos, lubricantes y secantes. Además, diisobuteno se emplea para la alquilación de fenoles. Los compuestos alquilaromáticos que resultan en este caso son productos intermedios para la preparación de detergentes.

Diisobuteno se puede obtener a través de la dimerización, en general oligomerización, de isobuteno. En este caso, junto a los dímeros (C_8) se forman también oligómeros de masas molares mayores (principalmente C_{12} , C_{16}). Mediante reacciones de transposición de la cadena principal, los dímeros C_8 contienen, junto al diisobuteno, además pequeñas porciones de otras olefinas C_8 . Si como precursor para la oligomerización se emplea isobuteno en mezclas con otras olefinas, se forman, además, co-oligómeros. En presencia de 1-buteno resultan, por ejemplo, 2,2-dimetilhexenos y 2,2,3-trimetilpentenos.

Para la preparación industrial de diisobuteno, ya sea como precursor para síntesis o como aditivo de combustibles, a partir de mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno se han de tener en cuenta varios criterios. A ellos pertenecen una elevada selectividad de C_8 , una elevada pureza de isómeros C_8 , la estabilidad a largo plazo del catalizador, las disoluciones técnicas para la evacuación del calor de la reacción que resulta, y en el caso de empleo de mezclas que también contienen 1-buteno, una escasa isomerización del 1-buteno en 2-butenos.

Una elevada selectividad de C_8 se desea, entre otros, dado que los tetrámeros del isobuteno (o co-tetrámeros con olefinas C_4 lineales) o sus derivados hidrogenados no son adecuados para su empleo en combustibles del carburador, dado que poseen un punto de ebullición demasiado elevado. La formación de tetrámeros representa, por lo tanto, en la preparación de aditivos de combustibles, una pérdida de rendimiento real. Los puntos de ebullición de los trímeros o bien de sus derivados hidrogenados se encuentran, con 170-180°C, en la parte superior del intervalo de puntos de ebullición para combustibles del carburador; ciertamente pueden ser utilizados proporcionalmente en combustibles, pero su formación se ha de minimizar en la medida de lo posible.

Una elevada pureza de isómeros C_8 , es decir una elevada proporción de diisobuteno en la fracción C_8 y sólo una pequeña formación de codímeros (dímeros a base de 1-buteno e isobuteno) y productos de transposición, se desea particularmente en la preparación de diisobuteno que encuentra uso en síntesis. Además, se ha de evitar la formación de codímeros, por ejemplo con n-butenos, dado que con ello se consumen n-butenos que, de lo contrario, podrían ser utilizados de otra manera (1-buteno, por ejemplo como (co)monómero para polímeros).

Una elevada estabilidad a largo plazo del catalizador no sólo es necesaria con el fin de minimizar los costes del catalizador, sino también con el fin de mantener baja la complejidad técnica del cambio de catalizador.

En el caso de la oligomerización de isobuteno se libera, además, calor en cantidades considerables. Si éste no es evacuado en una medida suficiente, la mezcla de reacción se calienta. Esto puede conducir tanto al empeoramiento de las selectividades como también puede tener una influencia negativa sobre la estabilidad del catalizador.

Isobuteno precipita técnicamente a menudo en mezclas con 1-buteno. Las sustancias no se pueden separar por destilación con una complejidad técnicamente conveniente. Por lo tanto, una separación se alcanza mediante reacción química selectiva de uno de los dos componentes, por ejemplo la eterificación del isobuteno. En el caso de la reacción química del isobuteno, el 1-buteno no debe, sin embargo, transponerse en 2-butenos (véase K.

Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 74-82). 1-buteno es una materia prima codiciada, entre otros se emplea como comonomero en la preparación de poliolefinas.

5 Todos estos criterios ya están descritos en la bibliografía y se encontraron también en parte soluciones. Un punto esencial de los trabajos se encuentra en el desarrollo de catalizadores. La oligomerización de isobuteno puede catalizarse mediante ácidos de Lewis, de Brönsted o compuestos de coordinación, en particular los del níquel. Catalizadores para esta reacción son conocidos desde hace tiempo y son objeto de numerosas patentes y publicaciones.

10 La oligomerización puede llevarse a cabo, en principio, de forma homogénea, es decir, utilizando catalizadores solubles en la mezcla de reacción, o heterogénea, es decir utilizando catalizadores insolubles en la mezcla de reacción. El inconveniente de los procedimientos homogéneos estriba en que el catalizador abandona el reactor con los productos de reacción y los precursores que no han reaccionado, de los que debe ser separado, elaborado y desechado o devuelto.

15 La mayoría de los procedimientos técnicos utilizan, por lo tanto, catalizadores heterogéneos que, además, están dispuestos en el lecho fijo, de modo que se evita una compleja separación del catalizador. La mayoría de los catalizadores sólidos conocidos pertenecen a uno de los siguientes grupos:

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

20 Ácidos minerales sobre soportes son sólo poco adecuados como catalizadores, dado que también determinan reacciones de transposición en la cadena principal (reacción de dos moléculas de isobuteno para formar otros isómeros C₈ distintos a 2,4,4-trimetilpenteno).

25 En el documento EP 0 224 220 se lleva a cabo una oligomerización de buteno en un catalizador de zeolita dotado con bismuto y/o plomo. En este caso, la fracción C₈ contiene más de 4% de 2,3,4-trimetilpentenos indeseados. Zeolitas como catalizadores se emplean asimismo en el documento US 4720600. La oligomerización de isobuteno en un aluminosilicato amorfo por rayos X se da a conocer en el documento EP 0 536 839. En este caso, incluso a las suaves temperaturas de 60-65°C no se puede evitar una pérdida de 2,2,4-trimetilpentenos debido a la isomerización del esqueleto. La oligomerización de isobuteno en un aluminosilicato de níquel amorfo por rayos X se describe en el documento WO 93/06926. En este caso, isobuteno no diluido se hace reaccionar a 60 °C. El espectro de productos muestra que la selectividad C₈ no es particularmente elevada. En el caso de una conversión de isobuteno de 15-30 20%, la selectividad de C₈ asciende a 85-86%, en el caso de una conversión de 75%, sólo ya a 72%. En el documento US 3531539 se hace reaccionar isobuteno, que se presenta en mezclas con 1-buteno, en un tamiz molecular. El documento US 3518323 da a conocer la reacción de isobuteno que se presenta en mezclas con n-butenos, en un catalizador de níquel soportado. La dimerización selectiva de isobuteno a partir de mezclas de 35 monoolefinas C₄ en catalizadores de níquel heterogéneos la describe también el documento US 3832418. En el documento US 4197185, la reacción de isobuteno a base de mezclas de hidrocarburos C₄ en catalizadores heterogéneos inorgánicos es parte del procedimiento reivindicado.

40 La reacción de isobuteno en resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido es conocida desde hace tiempo y también se utilizó en procesos a gran escala (Hydrocarbon Processing, abril de 1973, página 171; Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1974, 27, Cuaderno 5, página 240). Mediante la discusión de limitar el uso de MTBE (metil-terc.-butiléter, se obtiene técnicamente a partir de isobuteno y metanol) como aditivo de combustibles, procedimientos para la dimerización de isobuteno encuentran de nuevo una consideración reforzada. Por este motivo se publicó una panorámica actual sobre variantes del procedimiento para la reacción de isobuteno en resinas intercambiadoras de 45 iones de carácter ácido; Hydrocarbon Processing, febrero de 2002, página 81. En función del contenido en isobuteno de la materia prima empleada pasan en este caso a emplearse diferentes variantes de procedimiento, tanto con el fin de dominar la exotermia de la reacción, como también de controlar la selectividad. Principalmente, se aprovecha la adición de moderadores y/o la dilución para reducir la concentración de isobuteno.

50 El empleo de moderadores que se añaden a la reacción con el fin de controlar la actividad y selectividad del catalizador es objeto de diversas patentes. Moderadores típicos son, por ejemplo, metil-terc.-butiléter, terc.-butanol o agua. El inconveniente principal de los moderadores consiste en que el moderador o los productos constitutivos de la reacción que resultan de él deben ser separados del producto. En el documento US 4100220 se da a conocer el empleo de agua o bien de TBA (alcohol terc.-butílico) como moderador, el documento WO 01/51435 describe el empleo de TBA. Los documentos US 4375576 y US 4447668 aprovechan MTBE como moderador, el documento GB 2325237 aprovechan éteres y alcoholes primarios, el documento EP 1074534 aprovecha alcoholes terciarios, 55 alcoholes primarios y éteres, el documento EP 1074534 aprovecha, en general, "compuestos oxigenados". Dado que en presencia de catalizadores de carácter ácido, t-butiléter tal como MTBE se forma a partir de isobuteno y

alcoholes, son también conocidos procedimientos para la producción paralela de éteres y oligómeros de isobuteno (documento US 5723687).

5 El empleo de moderadores conlleva, además, desventajas en un funcionamiento técnico. Catalizadores empleados como intercambiadores de iones que puede disminuirse en su actividad mediante la adición de moderadores tales como agua o TBA, reaccionan muy lentamente durante el cambio de la carga del reactor. Después de modificar la cantidad de alimentación, el reactor necesita tiempo con el fin de pasar de nuevo a un estado estacionario. Sin embargo, un comportamiento estacionario del reactor es ventajoso para un funcionamiento sencillo y seguro de la instalación. Una ventaja del empleo de intercambiadores de iones parcialmente neutralizados estriba en que se acorta el tiempo que se requiere para alcanzar un comportamiento estacionario del reactor después de un cambio de la carga.

10 Junto o paralelamente al empleo de moderadores se describe la dilución del material de partida con contenido en isobuteno, con el fin de alcanzar mejores selectividades, pero en particular también un control de la exotermia (documentos US 5877372, WO 01/51435, US 2002/0002316). El documento US 5003124 describe un procedimiento en el que se acomete el problema de la evacuación del calor de la reacción, trabajando sólo en parte en fase líquida a la temperatura de ebullición de la fase líquida.

15 Los documentos US 6 274 783 y WO 01/81278 tienen ambos como objeto procedimientos para la oligomerización con hidrogenación simultánea de los productos.

20 En el documento EP 0 417 407 se emplean cuerpos moldeados de intercambiadores de iones de carácter fuertemente ácido como catalizador para la oligomerización de isobuteno. Estos intercambiadores de iones se tratan, en parte, posteriormente con ácido con el fin de alcanzar una acidez incrementada. El rendimiento en dímeros de 93-96% es bueno. No obstante, no se da a conocer la composición de la fracción C_8 .

25 En el documento EP 0 048 893 se describe un procedimiento para la preparación de oligómeros C_4 y alquil-terc.-butiléteres. Isobuteno se hace reaccionar junto con alcoholes en fase líquida en un intercambiador de cationes de carácter ácido que está ocupado con uno o varios metales Grupo 7 u 8 del Sistema Periódico. En este caso, los metales se presentan en forma elemental.

30 El documento EP 0 325 144 da a conocer el uso de intercambiadores de iones de carácter ácido que están cargados en parte con elementos anfóteros (se prefieren aluminio, cromo, vanadio, titanio, zirconio, molibdeno, wolframio). Estos intercambiadores de iones modificados se emplean como catalizadores en la preparación de alcohol terc.-amílico (TAA) a partir de i-amilenos. La ventaja del procedimiento estriba en una conversión incrementada de los i-amilenos y en una represión simultánea de la oligomerización de los i-amilenos.

Por lo tanto, existe una demanda de una preparación eficaz de diisobuteno o bien de la separación de isobuteno para la preparación de 1-buteno a partir de mezclas de hidrocarburos C_4 .

35 Sorprendentemente, se encontró que este problema se puede resolver mediante la oligomerización de isobuteno en fase líquida en una resina intercambiadora de iones de carácter ácido con grupos ácido sulfónico, cuando una parte de los protones del intercambiador de iones de carácter ácido es intercambiada por iones de metales.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para la oligomerización de isobuteno en presencia de n-butenos en un intercambiador de iones de carácter ácido, sólido, llevándose a cabo la reacción en un intercambiador de iones, cuyos protones de carácter ácido fueron intercambiados en parte por iones de metales.

40 Esta técnica puede emplearse también para la obtención eficaz de 1-buteno. Otro objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de 1-buteno de acuerdo con la reivindicación 11.

45 Resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido son sólo catalizadores utilizables para la oligomerización de isobuteno cuando presentan una determinada acidez mínima. Así, resinas con grupos ácido carboxílico no son a menudo lo suficientemente ácidas y, por lo tanto, por norma general, no son adecuadas como catalizador. Resinas adecuadas son aquellas con grupos ácido sulfónico. Su actividad en la oligomerización de isobuteno puede reducirse mediante moderadores tales como alcoholes (TBA), éteres (MTBE) o agua.

A partir de la bibliografía se conoce reducir la fuerza del ácido de intercambiadores de iones con grupos ácido sulfónico mediante el intercambio parcial de iones (Structure-breaking Effect of Metal Ions influencing the Acidity of an Anhydrous Acid, C. Buttersack, H. Widdecke, J. Klein, Journal of Molecular Catalysis, 40 (1987) 23-25). Sin embargo, es sorprendente que una resina intercambiadora de iones modificada de este modo pueda ser empleada

ventajosamente en la preparación de aditivos de combustibles a partir de mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno.

En los procedimientos de acuerdo con la invención se emplean resinas intercambiadoras de iones sulfonadas sólidas en las que, en particular, 0,1 a 60%, 0,1 a 50%, 0,1 a 40%, 0,1 a 30%, 0,1 a 29%, preferiblemente 0,5 a 20%, de manera particularmente preferida 5 a 15% de los protones ácidos de los grupos ácido sulfónico han sido intercambiados por iones de metales. Como iones de metales que reemplazan a los protones pueden utilizarse iones de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc y aluminio, así como iones del grupo de los lantánidos (tierras raras). Preferiblemente se emplean para ello iones de metales alcalinos, en particular iones sodio. También es posible que la resina esté cargada con dos o más iones de metales diferentes.

Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinilaromáticos. Ejemplos de compuestos vinilaromáticos para la preparación de co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilrestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, como precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos sulfónicos se utilizan los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno. Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o bien contracción y capacidad de intercambio pueden variarse mediante el proceso de preparación. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Resinas de carácter fuertemente ácido del tipo de estireno-divinilbenceno se venden, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: CT 151 de la razón social Purolyte, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200 de la razón social Rohm & Haas, Dowex M-31 de la razón social DOW, K 2611, K 2431 de la razón social Bayer.

La capacidad de intercambio de iones de las resinas presentes por completo en la forma H^+ se encuentra de manera típica entre 1 y 2, en particular entre 1,5 y 1,9 moles de H^+ por litro de resina húmeda (usual en el comercio).

En el procedimiento de la invención se emplean preferiblemente resinas macroporosas tales como, por ejemplo, K 2431 de la razón social Bayer, Amberlyst 15 o Amberlyst 35 de la razón social Rohm & Haas. El volumen de poros asciende preferiblemente a 30 hasta 60 ml/g, en particular a 40 hasta 50 ml/g (referido a resina humedecida con agua usual en el comercio).

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

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

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

Opcionalmente, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse como cuerpos moldeados tales como, por ejemplo, cilindros, anillos o esferas.

En el caso de utilizar varios reactores, éstos pueden ser cargados con resina de un tamaño de granos (o bien granulometría) igual o diferente.

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

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

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

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

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

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

Los iones con los que debe cargarse la resina pueden presentarse en forma de disoluciones de hidróxidos o sales de ácidos orgánicos o inorgánicos. En el caso de sales de ácidos polibásicos pueden emplearse también sales de carácter ácido Asimismo, pueden utilizarse compuestos con otros radicales orgánicos tales como, por ejemplo, alcoholatos o acetilacetatos. Como fuente de los iones de metales se emplean preferiblemente hidróxidos de metales y sales de ácidos inorgánicos. Muy particularmente preferido es el empleo de los hidróxidos de metales alcalinos (por ejemplo hidróxido de sodio), haluros de metales alcalinos (por ejemplo cloruro de sodio), sulfatos de metales alcalinos (por ejemplo sulfato de sodio), nitratos de metales alcalinos (por ejemplo nitrato de sodio), hidróxidos de metales alcalinotérreos y nitratos de metales alcalinotérreos.

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

Un reactor en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener una mezcla de resinas de diferente reactividad. Asimismo, es posible que un reactor contenga catalizadores con una diferente actividad, dispuestos en capas. Si se utiliza más de un reactor, los distintos reactores pueden cargarse con catalizadores de actividad o actividades iguales o diferentes.

Como sustancias de partida se emplean mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno. Preferiblemente, se emplean mezclas de isobuteno con otros hidrocarburos C₄ (porción de componentes C₄ mayor que 95%).

Mezclas técnicas que contienen isobuteno son, por ejemplo, fracciones ligeras de la gasolina de refinerías, fracciones C₄ de craqueadores (por ejemplo craqueadores de vapor, hidrocraqueadores, craqueadores de catalizadores), mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidrogenación de butanos, mezclas de la isomerización del esqueleto de butenos lineales y mezclas que resultan por metátesis de olefinas. Estas técnicas se describen en conjunto en la bibliografía especializada, K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 23-24; 65-69; 122-124.

Se emplean preferiblemente fracciones C₄ de craqueadores de vapor (que se hacen funcionar principalmente para la producción de eteno y propeno y en los que como materias primas se emplean, por ejemplo, gases de la refinería, nafta, gasóleo, LPG (gas licuado del petróleo) y NGL (líquido gas natural)) o craqueadores de catalizadores. Los cortes C₄ que resultan como producto secundario contienen, en función del proceso de craqueo, diferentes cantidades de isobuteno. Otros componentes principales son 1,3-butadieno, 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, n-butano e i-butano. Contenidos típicos en isobuteno de la fracción C₄ se encuentran, en la fracción C₄ de craqueadores de vapor, en 18 a 35%, en craqueadores de catalizadores FCC en 10-20%.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso separar hidrocarburos varias veces insaturados tal como 1,3-butadieno de la mezcla de partida. Esto puede tener lugar según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante extracción, destilación por extracción o formación de complejos (véase K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 119-121).

Una alternativa para la separación de los hidrocarburos varias veces insaturados es una reacción química selectiva. Así, por ejemplo, 1,3-butadieno puede hidrogenarse selectivamente para formar butenos lineales tal como se describe, p. ej., en el documento EP 52 3482. También mediante reacciones selectivas del 1,3-butadieno, por ejemplo dimerización para formar ciclooctadieno, trimerización para formar ciclo-dodecadieno, reacciones de polimerización o telomerización, el 1,3-butadieno puede ser separado al menos en parte. Si como materia prima se empleó un corte C₄ del craqueo, en todos los casos queda una mezcla de hidrocarburos (refinado I o C₄ de craqueo

hidrogenado (HCC4)) que contiene principalmente los hidrocarburos saturados n-butano e isobutano y las olefinas isobuteno, 1-buteno y 2-butenos.

Las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden presentar las siguientes composiciones:

5

Composición típica de CC4 selectivamente hidrogenado y refinado I que se obtienen del corte C4 de un craqueador de vapor de agua (alta intensidad)				
Componente	HCC4		Refinado I	
	mín. [%]	máx. [%]	mín. [%]	máx. [%]
isobuteno	1	4,5	1,5	8,0
n-butano	5	8	6,0	15,0
t-buteno	18	21	7,0	10
1-buteno	35	45	15,0	35,0
isobuteno	22	28	33,0	50,0
c-buteno	5	8	4,0	7,0
1,2-butadieno				< 1%
1,3-butadieno	500 ppm	2000 ppm		< 1%
monovinilacetileno				< 1%

Composición típica de refinado I que se obtiene de cortes C4 de craqueadores de catalizadores y craqueadores de vapor (alta intensidad)		
Componente	Craqueador de catalizador de base Ref. I	Craqueador de vapor de agua de base Ref. I (baja intensidad)
	típico [%]	típico [%]
isobutano	37	3
n-butano	13	6
t-buteno	12	10
1-buteno	12	27
isobuteno	15	44
c-buteno	11	10
1,3-butadieno	<< 1%	<< 1%

10 El refinado I o bien HCC4 es, junto a otros, una mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno preferiblemente empleada en el marco de esta invención. Dado que instalaciones para el tratamiento de hidrocarburos C₄ están constituidas, por norma general, como una cadena (asociación de varias instalaciones), es sin embargo posible que el refinado I o bien HCC4 recorra, antes de la entrada en el procedimiento de acuerdo con la invención, una o varias de otras etapas del proceso. De este modo, puede realizarse en cada caso un concepto general adaptado individualmente para el tratamiento con el portafolio de productos correspondiente.

15 Etapas del proceso típicas que pueden estar antepuestas al procedimiento de acuerdo con la invención son el lavado con agua, la purificación en adsorbedores, la hidrogenación selectiva, la síntesis de TBA y otras reacciones selectivas, secado, hidroisomerización y destilación.

Lavado con agua

20 Mediante un lavado con agua pueden separarse, en su totalidad o en parte, componentes hidrófilos de la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, por ejemplo componentes nitrogenados. Ejemplos de componentes nitrogenados son acetonitrilo o N-metilpirrolidona (que puede proceder, p. ej., de una destilación extractiva de 1,3-butadieno). También pueden separarse, en parte a través de un lavado con agua, compuestos oxigenados (p. ej., acetona de craqueadores FCC). La corriente de hidrocarburos con contenido en isobuteno está saturada con agua después de un lavado con agua. Con el fin de evitar la existencia de dos fases en el reactor, la temperatura de reacción debería encontrarse aprox. 10 °C por encima de la temperatura del lavado con agua.

Adsorbedor

25 Se emplean adsorbedores con el fin de separar impurezas. Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, cuando en una de las etapas del proceso pasan a emplearse catalizadores de metales nobles. A menudo se separan nitrógeno o compuestos de azufre a través de adsorbedores antepuestos. Ejemplos de adsorbedores son óxidos de aluminio,

tamices moleculares, zeolitas, carbón activo, arcillas impregnadas con metales. Los adsorbedores son comercializados por diversas razones sociales, por ejemplo por la razón social Alcoa (Selexsorb®).

Hidrogenación selectiva

5 Compuestos insaturados varias veces contenidos todavía en pequeñas cantidades, en particular 1,3-butadieno, pueden continuar reduciéndose eventualmente mediante etapas de hidrogenación selectivas adicionales (véase el documento EP 081041; Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1986, 39, 73). (Pentanal, 2-metilbutanal) pueden separarse por destilación.

Síntesis de TBA

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

Secado

15 Agua eventualmente contenida en la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno, que puede proceder, por ejemplo, del lavado con agua o de la síntesis de TBA, puede separarse mediante procedimientos conocidos para el secado. Procedimientos adecuados son, por ejemplo, la separación por destilación del agua como azeótropo. En este caso, a menudo puede aprovecharse un azeótropo con hidrocarburos C₄ contenidos o se añaden agentes de arrastre. El contenido en agua de la mezcla de hidrocarburos con contenido en isobuteno debería ascender, después del secado, a aprox. 10 – 50 ppm.

20 Hidroisomerización

Con el procedimiento de la hidroisomerización puede desplazarse la posición de los dobles enlaces en la molécula. Un ejemplo clásico es la hidroisomerización de 1-buteno para dar 2-butenos. Al mismo tiempo, se hidrogenan compuestos varias veces insaturados (por ejemplo radicales en 1,3-butadieno) para dar olefinas sencillas. Procedimientos de hidroisomerización son estado de la técnica y, por ejemplo, parte de las solicitudes de patente GB 2057006, US 3764633 y DE 2223513.

25 Sí mediante una hidroisomerización antepuesta al procedimiento de acuerdo con la invención se desplaza la relación de las porciones de 1-buteno / 2-buteno en la alimentación, entonces esto tiene consecuencias sobre la formación de los codímeros que resultan en el procedimiento de acuerdo con la invención. De esta forma, es posible, por ejemplo, a partir de mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno en las que el contenido en 1-buteno fue reducido mediante procedimientos de hidroisomerización hasta cerca del equilibrio termodinámico, mediante dimerización en intercambiadores de iones parcialmente neutralizados, generar productos en los que están contenidos 2,2-dimetilhexenos (codímeros de isobuteno y 1-buteno) es posible, por ejemplo, a partir de mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno en las que el contenido en 1-buteno fue reducido mediante procedimientos de hidroisomerización hasta cerca del equilibrio termodinámico, mediante dimerización en intercambiadores de iones parcialmente neutralizados, generar productos en los que están contenidos 2,2-dimetilhexenos (codímeros de isobuteno y 1-buteno) en una proporción inferior a 1%. A partir de mezclas de este tipo puede separarse por destilación diisobuteno muy puro con una pureza de > 98,5%.

La hidroisomerización ha adquirido en particular importancia debido a que en el caso de una isomerización amplia del 1-buteno para dar 2-buteno, el isobuteno puede ser separado por destilación de los restantes hidrocarburos C₄ con los restos en 1-buteno y eventualmente junto con isobutano. Mediante una combinación hábil de destilación e hidroisomerización, por ejemplo en una destilación reactiva, pueden de esta forma crearse corrientes con contenido en isobuteno que estén ampliamente exentas de n-butenos. También estas corrientes se adecúan como materia prima para el procedimiento de acuerdo con la invención. (El documento EP 1 184 361 describe el empleo de una materia prima creada de este modo para la oligomerización de isobuteno, realizándose la oligomerización como destilación reactiva). El producto de la oligomerización en el intercambiador de iones parcialmente neutralizado está entonces ampliamente exento de codímeros C₈.

Destilación

Las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno pueden descomponerse mediante destilación en fracciones con diferentes concentraciones de isobuteno. Esto puede tener lugar tanto directamente con el refinado I o bien el HCC4, o después de haber recorrido una o varias de otras etapas del proceso (véase la

hidroisomerización). Mediante la destilación directa del refinado I o bien del HCC4 se puede obtener, por ejemplo, una separación en una fracción empobrecida en 2-butenos y n-butano y enriquecida en isobuteno.

Para la oligomerización de acuerdo con la invención

- 5 Para la realización técnica de la reacción de las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno son posibles diversas variantes. La reacción puede llevarse a cabo por tandas o, preferiblemente, en reactores que funcionan de manera continua que habitualmente pasan a emplearse en el caso de reacciones de contacto sólido/líquido. En el caso de utilizar reactores de flujo que trabajan de forma continua, se hace uso la mayoría de las veces, pero no exclusivamente, de un lecho fijo. Otro concepto como reactores de lecho fijo son, por ejemplo, reactores en los que el intercambiador de iones está presente suspendido en una fase líquida (véase "Procedimiento Bayer", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1974, 27, Cuaderno 5, página 240).
- 10 Cuando se utiliza un reactor de flujo de lecho fijo, el líquido puede fluir hacia arriba o hacia abajo. La mayoría de las veces se prefiere un flujo descendente del líquido. Un líquido de refrigeración que recorre el reactor puede presentar eventualmente una dirección de flujo igual u opuesta. Además, es posible hacer funcionar el reactor bajo retorno de producto o en un paso directo.
- 15 En el caso de utilizar reactores de tubos, se puede variar la relación de longitud a diámetro de la carga de catalizador, ya sea mediante las medidas geométricas del reactor o mediante su grado de carga. En el caso de una cantidad de contacto y carga (LHSV) igual pueden alcanzarse, por consiguiente, diferentes velocidades de los tubos vacíos.
- 20 La reacción de las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno en intercambiadores de iones de carácter ácido discurre bajo la liberación de energía, lo cual conduce a un calentamiento de la mezcla de reacción. Para la limitación del aumento de la temperatura, en el caso de emplear intercambiadores de iones no parcialmente neutralizados, son necesarios a menudo moderadores que reducen la actividad del catalizador. Como moderadores se emplean, por ejemplo, alcoholes (TBA), éteres (MTBE) o agua. Un inconveniente del empleo de moderadores es que se les ha de separar de la corriente de producto (véase Hydrocarbon Processing, febrero de 2002, página 81).
- 25 Sólo cuando están contenidos en una baja concentración, pueden eventualmente permanecer en el producto.
- Otro medio eficaz para limitar el aumento de temperatura es la dilución de las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno, por ejemplo mediante retorno de producto o mediante la adición de hidrocarburos inertes, por ejemplo de diisobutano.
- 30 Mediante la actividad del catalizador reducida por neutralización parcial, las velocidades de reacción por volumen de catalizador son menores que en el caso de empleo de resinas intercambiadoras de iones no intercambiadas. Con la menor conversión también es menor la cantidad de calor resultante. Con ello, con un concepto del reactor correspondiente, puede evacuarse el calor en una medida suficiente y puede renunciarse al empleo de moderadores. En una forma de realización preferida de los procedimientos de acuerdo con la invención no se añaden, por lo tanto, moderadores.
- 35 Los reactores empleados en el proceso técnico pueden hacerse funcionar de forma adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica. Prácticamente isotérmica significa que la temperatura en un lugar arbitrario del reactor es como máximo 10°C superior a la temperatura a la entrada del reactor. En el caso de funcionamiento adiabático de los reactores es conveniente, por norma general, conectar varios reactores en serie y enfriar entre los reactores.
- 40 Reactores que son adecuados para un funcionamiento politrópico o prácticamente isotérmico son, por ejemplo, reactores de haces de tubos, caldera con agitador y reactores de bucle. El reactor puede hacerse funcionar también en forma de una destilación reactiva que contiene empaquetamientos catalíticos con intercambiadores de iones parcialmente neutralizados. Como ejemplos de empaquetamientos catalíticos se pueden indicar Katapack® de la razón social Sulzer, y Multipack® de Montz GmbH.
- 45 Es posible combinar varios reactores, también de tipos constructivos distintos. En este caso, después de cada uno de los reactores puede tener lugar opcionalmente una separación destilativa de productos de la reacción. Además, es posible hacer funcionar los reactores bajo el retorno de producto.
- Las temperaturas a las que se hace funcionar la oligomerización oscilan entre 5 y 160 °C, preferiblemente entre 40 y 110 °C.
- 50 La reacción puede tener lugar con y sin la adición de un disolvente adicional. Como disolventes se emplean preferiblemente hidrocarburos saturados, en particular hidrocarburos C₄, C₈ o C₁₂. Muy particularmente preferido es el empleo de iso-octano. En el caso de adición de disolventes, su proporción asciende a 0 hasta 60% en peso, preferiblemente a 0 hasta 30% en peso.

La reacción de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una presión igual a o superior a la presión de vapor de la mezcla de hidrocarburos de partida a la temperatura de reacción respectiva, preferiblemente a una presión inferior a 40 bares, es decir, las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno se presentan durante la oligomerización, en su totalidad o en parte, en fase líquida. Cuando la reacción se ha de llevar a cabo completamente en la fase líquida, la presión debería estar 2 a 4 bares por encima de la presión de vapor de la mezcla de reacción, con el fin de evitar problemas de evaporación en los reactores.

También cuando la reacción se hace funcionar a una presión a la que la mezcla de reacción no está presente por completo en forma líquida (por ejemplo en una destilación reactiva o en el caso de variantes de procedimiento análogas al documento US 5003124), la oligomerización tiene lugar según el procedimiento de acuerdo con la invención, a pesar de ello, en la fase líquida, es decir, en un catalizador "húmedo", es decir humedecido con líquido.

La conversión total en isobuteno puede ajustarse a través del tipo y cantidad del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción ajustadas y del número de etapas de reacción. En principio, es posible hacer reaccionar el isobuteno en las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno casi de forma cuantitativa. En el caso de la presencia de otras olefinas, es decir, por ejemplo, en el caso del empleo de refinado I como materia prima, puede aumentar fuertemente la formación de codímeros de isobuteno con otras olefinas. Por lo tanto, es ventajoso limitar la conversión del isobuteno a 95%, todavía mejor a 90%.

El producto de salida de la oligomerización de acuerdo con la invención puede elaborarse de manera diferente. Preferiblemente, el producto de salida de la oligomerización se separa en olefinas C₈, es decir, principalmente diisobuteno, y olefinas C₄, es decir, olefina que no ha reaccionado tal como isobuteno, 1-buteno y/o 2-buteno y los butanos inertes.

Una forma preferida de la separación de estas fracciones es la separación destilativa. En este caso, primeramente isobuteno que no ha reaccionado se separa junto con otros compuestos de bajo punto de ebullición (fracción (A), hidrocarburos con menos de 7 átomos de carbono) de los oligómeros. Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea refinado I como materia prima, entonces se obtiene en la destilación como fracción (A) una mezcla que en su composición se asemeja a lo que a menudo se define como refinado II. Restos de isobuteno que no han reaccionado pueden separarse, en caso deseado, de esta mezcla según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante eterificación con alcoholes (documento DE 2853769; Ullmann's Encyclopedía, sexta edición, Versión Electrónica, Producción de metil-terc.-butil-éter).

El isobuteno todavía presente en la fracción con contenido en olefina C₄ puede eterificarse opcionalmente en al menos otra etapa de reacción con un alcohol. Preferiblemente, para ello se utiliza metanol o etanol, obteniéndose MTBE o ETBE.

La reacción del isobuteno restante con alcoholes para dar éteres puede tener lugar también antes de la separación destilativa. Un procedimiento correspondiente se describe en el documento DE 2944457. El producto de salida de la oligomerización se hace reaccionar con alcoholes, preferiblemente metanol, en catalizadores de carácter ácido. En este caso, se forma a partir del isobuteno todavía contenido un terc.-butiléter. A partir de esta mezcla puede entonces separarse por destilación, por ejemplo, un refinado II, que eventualmente contiene todavía cantidades de alcohol, y elaborarse ulteriormente.

Como refinado II que presenta ya sólo pequeñas cantidades de isobuteno puede obtenerse 1-buteno de elevada pureza (Ullmann's Encyclopedía, sexta edición, Versión Electrónica, Butenes – Upgrading of Butenes). Otras posibilidades de uso para el refinado II son la oligomerización de los butenos contenidos, por ejemplo en catalizadores de níquel heterogéneos. En este caso, se obtiene, entre otros, di-n-buteno del que se pueden preparar después de la hidroformilación, hidrogenación y esterificación, plastificantes (p. ej., ftalato de diisononilo) para materiales sintéticos.

Después de la separación de isobuteno junto con otros compuestos de bajo punto de ebullición (fracción (A), hidrocarburos con menos de 7 átomos de carbono) se obtiene una fracción que contiene principalmente hidrocarburos C₈. Ésta contiene, junto al diisobuteno, también a los codímeros y oligómeros superiores (C₁₂, C₁₆). Esta fracción puede continuar fraccionándose en etapas de destilación ulteriores. Así, es posible, por ejemplo, separar una fracción con diisobuteno muy puro con el fin de emplear ésta por separado, por ejemplo para síntesis químicas. Para el empleo como componente de combustible del carburador puede ser necesario separar componentes de elevado punto de ebullición (preferiblemente punto de ebullición > 220°C).

También es posible hidrogenar toda la fracción con contenido en olefinas C₈, en su totalidad o en parte, para formar los hidrocarburos saturados.

Si antes de la separación de los compuestos de bajo punto de ebullición se efectúa una eterificación del isobuteno todavía contenido, entonces la fracción con los oligómeros del isobuteno contiene, junto a los oligómeros, además éteres y restos de alcohol. Esta mezcla puede separarse por destilación según procedimientos conocidos en fracciones individuales (que contienen, por ejemplo, como componentes principales éter o alcohol u oligómero). Una o varias de estas fracciones (C_n) pueden emplearse, por ejemplo, como aditivo para combustibles.

Para el empleo como componente de combustible del carburador puede ser ventajoso hidrogenar en su totalidad o en parte los dobles enlaces olefínicos de los oligómeros.

Métodos para la hidrogenación de los productos de la oligomerización para dar las correspondientes parafinas son suficientemente conocidos por el experto en la materia. Métodos habituales para la hidrogenación de olefinas se describen, por ejemplo, en F. Asinger, "CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER MONOOLEFINE", AKADEMIE VERLAG, BERLIN, 1957, páginas 626 – 628 o documento DE 197 19 833.

En una forma de realización preferida, la hidrogenación se lleva a cabo en fase líquida en un catalizador de hidrogenación heterogéneo. Como catalizadores de hidrogenación se utilizan preferiblemente Pt, Pd y Ni sobre materiales de soporte inorgánicos. La temperatura a la que se lleva a cabo la hidrogenación se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 250°C, la presión entre 1 bar y 100 bares.

Después de la hidrogenación, pueden obtenerse mediante separación destilativa otras fracciones. A partir de éstas y de fracciones no hidrogenadas se pueden obtener, mediante mezclado, aditivos de combustibles de propiedades determinadas.

Los siguientes Ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención, pero no limitar su intervalo de aplicación que resulta de las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un catalizador parcialmente neutralizado, ajuste de la capacidad de ácido

El intercambiador de iones empleado de la razón social Rohm und Haas (Amberlyst 15) tenía una capacidad de ácido original de 1,43 mol H⁺/l. Para ajustar la actividad deseada se neutralizó el 50% de los centros de carácter ácido.

Para ello, 1000 ml de la resina intercambiadora de iones se suspendieron en 1000 ml de agua desmineralizada y, bajo intensa agitación, se añadió gota a gota una disolución a base de 28,6 g de hidróxido de sodio (0,715 mol) y 500 ml de agua desmineralizada en una hora en el intervalo de temperaturas de 20 a 40 °C. Se continuó agitando durante 5 min y después la resina intercambiadora de iones se lavó hasta neutralidad tres veces con 1000 ml de agua desmineralizada. La subsiguiente medición de la capacidad del intercambiador de iones parcialmente neutralizado proporcionó 0,715 +/- 0,03 mol H⁺/l. El catalizador se secó durante 15 h a 70 °C.

La preparación de otras resinas intercambiadoras de iones parcialmente neutralizadas tiene lugar análogamente al Ejemplo 1, haciendo reaccionar la resina intercambiadora de iones, suspendida en agua, con la cantidad calculada de una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino.

Los ensayos de oligomerización (Ejemplos 2 a 6) se llevaron a cabo en un reactor de tubos de laboratorio con camisa, de 2 m de longitud y 6 mm de diámetro interno. Con ayuda de un aceite de soporte de calor, que fue bombeado a través de la envolvente del reactor, el reactor pudo ser atemperado. En todos los ensayos se oligomerizó una mezcla de isobutano-isobuteno a 22 bares.

40 Ejemplos 2 a 4

En el caso de los Ensayos 2 a 4 se emplearon en cada caso 54 ml de un intercambiador de iones parcialmente neutralizado con Na⁺ (secado) del tipo Amberlyst 15. El grado del intercambio de los protones se examinó en cada caso mediante una determinación de la capacidad del intercambiador de iones.

La oligomerización del isobuteno tuvo lugar en cada caso en un reactor de tubos de una longitud de 200 cm (enrollado en una espiral), diámetro interno 6 mm, en el que se cargó el catalizador. El reactor se atemperó desde el exterior mediante un baño de aceite. La materia prima es transportada a través de una bomba a través del reactor; en la salida del reactor la presión se regula manteniendo la presión a 22 bares constantes.

ES 2 540 085 T3

Las condiciones de funcionamiento de los ensayos individuales, análisis del producto de entrada y producto de salida se indican en la siguiente Tabla. En este caso, la temperatura se ajustó de manera que resultan conversiones de isobuteno equiparables.

5 En la serie se demuestra claramente que mediante la neutralización parcial del intercambiador de iones con conversiones equiparables se pueden obtener selectividades claramente mejoradas con respecto a los productos C8.

Ensayo N°	2	3	4
10			
	Intercambiador de iones	A15	A15
	Grado de intercambio, metal	0%	10%, Na
	Temp. [°C]	40,0	51,2
	Producto de entrada [kg/h]	0,502	0,526
15			
	Análisis del producto de entrada		
	iso-butano [%]	2,20	4,09
	n-butano [%]	9,56	12,16
	trans-buteno [%]	9,17	8,74
20	1-buteno [%]	27,71	26,56
	iso-buteno [%]	44,76	41,99
	cis-buteno [%]	6,12	5,98
	resto [%]	0,49	0,46
25			
	Análisis del producto de salida		
	iso-butano [%]	2,57	4,31
	n-butano [%]	10,90	13,68
	trans-buteno [%]	10,43	10,14
	1-buteno [%]	31,68	29,22
30	iso-buteno [%]	37,03	35,07
	cis-buteno [%]	6,88	7,06
	resto [%]	0,52	0,50
35	Conversión de iso-buteno	27,4%	25,8%
	Selectividades		
	Sel C8 [%]	84,9	88,68
	Sel C12 [%]	11,6	9,8
	Sel C18+ [%]	3,5	1,31
40	2,4,-TMP en C8	94,9	95,4
			95,7

Ejemplos 5 y 6

45 En los Ensayos 5 y 6 se empleó como materia prima en cada caso una mezcla con contenido en isobuteno a base de hidrocarburos C4. La composición se reproduce en la siguiente Tabla.

Ensayo N°	5	6
Intercambiador de iones	A15	A15
Grado de intercambio, metal	40%, Na	0%, Na
Análisis del producto de entrada		
iso-butano [%]	0,01	0,03
n-butano [%]	9,25	10,82
trans-buteno [%]	19,25	17,16
1-buteno [%]	11,79	14,45
iso-buteno [%]	50,72	49,55
cis-buteno [%]	8,83	7,96
resto [%]	0,15	0,05

ES 2 540 085 T3

En el caso del Ensayo 5 se emplearon 54 ml de un intercambiador de iones parcialmente neutralizado con iones sodio hasta un 40% del tipo Amberlyst 15, en el Ensayo 6, 54 ml de un intercambiador de iones no parcialmente neutralizado Amberlyst 15 (en cada caso intercambiadores de iones secados). El grado de intercambio de los protones en el Ensayo 5 se examinó mediante una determinación de la capacidad del intercambiador de iones.

5 Los ensayos se llevaron a cabo análogamente a los Ejemplos 2 a 4.

En el caso de una cantidad de producto de entrada de 500 g/h, la conversión del isobuteno (conversión de I-beno) se modificó mediante variación de la temperatura de reacción entre 50 y 120 °C. Junto a la conversión se determinaron por cromatografía de gases en cada caso la selectividad de hidrocarburos C8 (C8-Sel) y la proporción de 2,4,4-trimetilpentenos (2,4,4-TMP) en la fracción C8.

10

Balance N°	Conversión I-beno [%]	C8-Sel [%]	2,4,4-TMP [%]
5-a	57,69	85,33	93,60
5-b	63,82	81,71	93,47
5-c	74,36	77,23	93,81

15

Balance N°	Conversión I-beno [%]	C8-Sel [%]	2,4,4-TMP [%]
6-a	57,49	78,79	94,30
6-b	63,76	76,30	93,50
6-c	74,66	71,61	90,43

20

Se demuestra que en el caso de conversiones equiparables de isobuteno, con el intercambiador de iones parcialmente neutralizado se pueden alcanzar selectividades de C8 claramente mejores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oligomerización de isobuteno en presencia de n-buteno en un intercambiador de iones de carácter ácido, sólido, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un intercambiador de iones cuyos protones de carácter ácido fueron intercambiados en parte por iones de metales.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que 0,1 a 30% de los protones de carácter ácido fueron intercambiados por iones de metales.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que para la oligomerización se emplea una mezcla que contiene isobuteno, 1-buteno, 2-buteno y butanos.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los iones de metales son iones de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y/o tierras raras.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno durante la oligomerización se presentan, al menos en parte, en fase líquida.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la oligomerización se lleva a cabo a 5 hasta 160 °C.
- 15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que menos de 5% en moles del 1-buteno presente en la oligomerización se isomeriza en 2-buteno.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el producto de salida de la oligomerización se fracciona en olefinas C₈ y olefinas C₄.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el isobuteno contenido en la fracción con contenido en olefinas C₄ se eterifica en al menos otra etapa de reacción con un alcohol.
10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que la fracción con contenido en olefinas C₈ se hidrogena para formar los hidrocarburos saturados.
- 25 11. Procedimiento para la preparación de 1-buteno a partir de una mezcla de hidrocarburos C₄ que contiene isobuteno, 1-buteno, 2-buteno y butanos, caracterizado por que la mezcla de hidrocarburos C₄ se hace reaccionar para la oligomerización de isobuteno en presencia de n-buteno en un intercambiador de iones sólido, de carácter ácido, cuyos protones de carácter ácido fueron intercambiados, al menos en parte, por iones de metales, y el 1-buteno se separa por destilación del producto de reacción.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que 0,1 a 30% de los protones de carácter ácido fueron intercambiados por iones de metales.

30