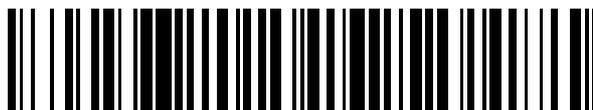


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 154**

51 Int. Cl.:

**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: **16.06.2010 E 10725455 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2448893**

54 Título: **Preparación de isobuteno mediante disociación de MTBE**

30 Prioridad:

**01.07.2009 DE 102009027404**

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

**26.11.2015**

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;  
LUH, WALTER;  
WIEDERHOLD, HOLGER;  
SCHILLING, GUNNAR y  
BÖING, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 552 154 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

Preparación de isobuteno mediante disociación de MTBE

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isobuteno mediante disociación de MTBE.

5 Isobuteno es una sustancia de partida para la preparación de una pluralidad de productos, p. ej., para la preparación de caucho de butilo, poliisobutileno, oligómeros de isobuteno y compuestos aromáticos de t-butilo. Además de ello, el isobuteno puede utilizarse como precursor para la preparación de ácido metacrílico y sus ésteres.

10 En corrientes técnicas, por ejemplo en el corte C<sub>4</sub> de craqueadores de petróleo, el isobuteno se presenta a menudo junto con hidrocarburos C<sub>4</sub> saturados e insaturados. A partir de estas mezclas el isobuteno no puede ser separado mediante destilación de forma rentable debido a la escasa diferencia de los puntos de ebullición o bien del muy escaso factor de separación entre isobuteno y 1-buteno. Por lo tanto, el isobuteno se obtiene a partir de mezclas de hidrocarburos técnicas habitualmente debido a que el isobuteno se hace reaccionar para formar un derivado que se puede separar fácilmente de la mezcla de hidrocarburos remanente, y a que el derivado aislado puede volver a disociarse en isobuteno y agente de derivatización.

15 A partir de cortes C<sub>4</sub> de craqueadores a vapor el isobuteno se separa, normalmente, como sigue: después de la separación de la mayor parte de los hidrocarburos varias veces insaturados, principalmente butadieno, mediante (destilación por) extracción o hidrogenación selectiva para dar butenos lineales, la mezcla remanente (refinado I o craqueo C<sub>4</sub> hidrogenado) se hace reaccionar con alcohol o agua.

20 En el caso de la reacción del isobuteno con agua, se forma terc.-butanol (TBA), en el caso de utilizar alcohol, se forma el alquil-terc.-butiléter, estando determinado el grupo alquilo por el alcohol utilizado. En el caso del empleo de metanol, se forma metil-terc.-butiléter (MTBE) que, en el caso de utilizar etanol, forma etil-terc.-butiléter (ETBE). Ambos componentes encuentran un empleo primario como componentes para el aumento del índice de octano de combustibles Otto. En este caso, la reacción del isobuteno con etanol para dar ETBE a gran escala técnica ha adquirido relevancia sólo en el último decenio, dado que la legislación prescribe una proporción de materia prima regenerativa en el combustible y que el bioetanol esté disponible en una medida suficiente. La eterificación con alcoholes C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> está descrita asimismo en el marco de procedimientos para la preparación de isobuteno (documentos US 4.287.379; US 4.320.232).

25 Después de su separación, tanto los éteres como también TBA pueden disociarse a la inversa de su formación para formar isobuteno.

30 La gran ventaja de la reacción con alcoholes es que en este caso se puede alcanzar una conversión muy elevada del isobuteno. Esto es particularmente necesario cuando a partir de los hidrocarburos C<sub>4</sub> restantes, designados a menudo técnicamente como refinado II, se ha de obtener 1-buteno en una calidad de polímero (Revue De Institut Francais du Petrole, Vol. 46, No. 3, mayo-junio 1991, páginas 361 - 387). La conversión necesaria para ello, típicamente de > 99,5%, puede alcanzarse durante la reacción con metanol en reacciones de una o varias etapas (Catalysis Today, 1997, Vol. 34, páginas 447-455). Junto a ello, metanol tiene la ventaja de que a partir del mismo no puede formarse olefina alguna mediante la disociación de agua.

40 Desde los años 70 se desarrollaron de manera intensificada procedimientos para la preparación de MTBE, dado que MTBE se empleó en gran medida como aditivo para combustibles para aumentar el índice de octano. Una etapa decisiva en el desarrollo en los decenios siguientes fue el empleo de procedimientos de destilación reactiva. Esta técnica pasa a emplearse a gran escala desde los años 90. A pesar de la muy elevada conversión del isobuteno, con esta técnica era posible reducir el empleo específico de energía. Desde entonces, la síntesis de MTBE se ha desarrollado en una de las aplicaciones convencionales para los procedimientos de destilación reactiva (p. ej., documento EP 1 199 296).

45 Procedimientos para la retro-disociación de los éteres son asimismo conocidos desde hace tiempo (documento DE 1 216 865). Una aplicación a gran escala la encuentra la disociación de MTBE, sin embargo sólo desde los años 80 y, en particular en comparación con la síntesis, sólo en una medida muy limitada.

La disociación del MTBE puede tener lugar en este caso en la fase líquida o gaseosa. Reacciones secundarias típicas son la formación de agua y dimetiléter (DME) a partir de metanol y la formación de dímeros y oligómeros del isobuteno (principalmente hidrocarburos C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>).

50

Los hidrocarburos C4 empleados para la síntesis de MTBE están, por norma general, saturados con agua (aprox. 200 - 400 ppm de agua). Adicionalmente, el agua puede pasar a la síntesis a través del alcohol empleado. En particular, las fracciones de metanol separadas en la disociación de MTBE contienen a menudo todavía agua procedente de la formación de DME de la disociación.

5 El agua se hace reaccionar en la síntesis de MTBE, al menos en parte, para formar TBA. El TBA formado puede separarse durante la purificación del producto de salida de la síntesis antes de la disociación. Con ello, se pierde esta proporción del isobuteno contenida en la materia prima para la preparación de isobuteno. El objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención era, por lo tanto, aprovechar para la preparación de isobuteno, al menos en parte, el TBA que resulta en la síntesis. Es también conocido que la incorporación de agua en la síntesis del éter en intercambiadores de iones de carácter ácido conduce a una disminución clara de la velocidad de la reacción (Ind. Eng. Chem. Res 1993, 32, 564-569). Una velocidad de la reacción suficiente en la síntesis de MTBE es, sin embargo, particularmente necesaria cuando la conversión de la síntesis de éter tenga que ser lo suficientemente elevada con el fin de garantizar una producción de 1-buteno dispuesta a continuación.

15 Es conocida la problemática de que durante el acoplamiento de una síntesis de MTBE con una disociación, a partir de la cual se devuelve a la síntesis el alcohol resultante, se pueden acumular componentes en el circuito. A pesar de que este acoplamiento de síntesis y disociación es objeto de diversas patentes, apenas se encuentran datos con respecto a la separación de estos componentes, en particular no de TBA.

20 En Hydrocarbon Processing, agosto de 1981, páginas 101 - 106, los autores indican que es posible un retorno a la síntesis del metanol procedente de la disociación, siempre que no se utilice en la disociación una cantidad residual de al menos 30% de MTBE para la expulsión de componentes secundarios. Si ha de separarse toda la cantidad de MTBE, se hace necesaria una "unidad de purificación de reciclaje" adicional. En este caso, no se especifica qué componentes y de qué modo tengan que ser expulsados estos.

25 En el documento US 4.570.026 se describe asimismo un procedimiento con una síntesis de MTBE y disociación acopladas. En el metanol devuelto están contenidas todavía cantidades residuales de MTBE y oligómeros. Los oligómeros se expulsan a través de una corriente de MTBE de la síntesis, que no es aportada a la disociación.

El documento US 5.567.860 describe la separación de éteres secundarios a partir de los productos de disociación, teniendo lugar el retorno de la corriente de reciclaje purificada obtenida directamente a la disociación.

30 El documento de patente EP 0 869 107 da a conocer un procedimiento para la preparación de 1-buteno, isobuteno y MTBE. A partir de la mezcla de hidrocarburos con contenido en 1-buteno e isobuteno, el isobuteno se separa mediante formación de MTBE y destilación y, a continuación, se disocia catalíticamente. Los productos de la disociación se separan en una fracción rica en isobuteno y en una fracción que contiene la mayor parte del metanol formado, eventualmente éter no descompuesto y eventualmente compuestos pesados. Esta fracción se devuelve eventualmente en parte a la síntesis. En formas de realización especiales, se aprovecha una parte del MTBE como fracción de carburantes de motores. En el caso de la purificación de los productos indicada en el ejemplo a partir de 35 la reacción de disociación, se separa agua con el isobuteno formado que todavía contiene partes de metanol. La cantidad principal de metanol, que es devuelta eventualmente a la síntesis, contiene todavía porciones de MTBE que no ha reaccionado y dímeros del isobuteno. No se describe una purificación ulterior de la corriente.

40 Algunos procedimientos añaden vapor de agua durante la disociación del éter. Así, el documento DE 1 934 422 describe un procedimiento para la separación de mono-olefinas terciarias a partir de mezclas de hidrocarburos. Después del reactor, la mezcla de productos se separa en un decantador en una fase acuosa y una fase orgánica. A partir de la fase acuosa, se separan por destilación cantidades residuales de alcohol contenido, y se devuelve a la síntesis. El agua se emplea de nuevo en la disociación. En el caso de la variante de procedimiento sin la adición de vapor en la disociación, el retorno tiene lugar de una fracción en la síntesis que se compone de éteres que no han reaccionado, alcohol y, por norma general, trazas de agua.

45 La síntesis y disociación de MTBE son también objeto de la publicación en Catalysis Today, 1997, Vol. 34, páginas 447-455. Según ella, se ha de evitar en particular una concentración demasiado intensa de 2-metoxibutano (metil-sec.-butiléter, MSBE) en el circuito de metanol. Junto a ello se encuentran datos para la formación de TBA en la síntesis de MTBE y para la retro-disociación de TBA bajo las condiciones de la disociación de MTBE. No se proporcionan datos con respecto al retorno o expulsión de TBA o una limitación de la concentración de agua.

Existía por lo tanto la misión de desarrollar un proceso para la síntesis y disociación de MTBE que haga accesible al isobuteno, unido en la síntesis de MTBE mediante la formación de TBA, para la disociación y que al mismo tiempo limite una acumulación excesiva de TBA y/o agua en la síntesis y disociación.

Este problema se resolvió mediante un procedimiento para la preparación de isobuteno mediante disociación de MTBE, en el que se recorren las siguientes etapas:

- a) síntesis de MTBE; reacción de mezclas de hidrocarburos (II) con contenido en isobuteno con metanol (III), contenido en una o varias corrientes con contenido en metanol (VIII, IX), en intercambiadores de iones de carácter ácido, obteniéndose una corriente (IV) que contiene MTBE y TBA,
- b) separación de MTBE; separación destilativa de una corriente (V) que contiene MTBE y TBA a partir de la corriente (IV),
- c) disociación de MTBE; disociación de la corriente (V) en un catalizador heterogéneo en la fase gaseosa, obteniéndose una corriente (VI) que contiene al menos isobuteno, metanol, MTBE y agua, y eventualmente TBA,
- d) separación de isobuteno; separación destilativa de la corriente (VI), obteniéndose una corriente (VII) que contiene en cada caso más de 50% en masa de las cantidades de metanol, TBA y agua contenidos en la corriente (VI), y una corriente (XVII) que contiene isobuteno,
- e) separación del agua; separación destilativa de agua a partir de la corriente (VII) hasta una porción inferior a 1% en masa, obteniéndose una corriente (VIII),
- f) retorno; retorno completo o parcial de la corriente (VIII) con contenido en metanol a la síntesis de MTBE.

El procedimiento de acuerdo con la invención se distingue por que el contenido en agua en la etapa e) del procedimiento se reduce a una porción inferior a 1% en masa en la fracción (VIII).

La ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención estriba no sólo en el aprovechamiento del isobuteno unido como TBA para la disociación. Como corriente adicional precipita sólo una cantidad de agua residual relativamente pequeña que, por ejemplo, puede ser aportada a una instalación de clarificación. Por el contrario, si TBA fuese expulsado del proceso en forma de una corriente separada, ésta debería ser utilizada por separado. La vía a menudo indicada en la bibliografía de la separación o bien mezcladura en una corriente residual de MTBE, la cual se comercializa, por ejemplo, como combustible del carburador es, sin embargo, posible sólo de manera limitada. En Europa, por ejemplo, la especificación típica para MTBE habitual en el comercio se encuentra en un contenido en éter de 98%.

En función del catalizador empleado en la etapa del procedimiento de la disociación del éter, existe el riesgo de que las siguientes etapas de tratamiento presenten un valor del pH ácido. El motivo de esto puede ser, por ejemplo, la entrega de trazas de ácido a través del catalizador o la formación de, por ejemplo, ácido fórmico como reacción secundaria de la reacción de disociación. Esto puede tener como consecuencia de que en estas etapas del procedimiento subsiguientes no puedan emplearse aceros no aleados de bajo precio, sino que deban emplearse, para evitar la corrosión en virtud de las condiciones ácidas, aceros altamente aleados y de elevado precio. Con el fin de evitar esto, en la etapa d) del procedimiento o en la etapa e) del procedimiento del procedimiento de acuerdo con la invención puede aportarse dosificadamente una corriente de lejía. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que la lejía puede ser expulsada del procedimiento de manera sencilla durante la separación del agua en la etapa e) del procedimiento junto con la fracción acuosa. Con ello, no existe riesgo alguno de que la lejía sea devuelta a la etapa a) del procedimiento y de que en este caso conduzca eventualmente a un deterioro del catalizador empleado.

#### Sustancias de partida

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse todas las mezclas de hidrocarburos C4 técnicas que se encuentran habitualmente a disposición. Corrientes de C4 con contenido en isobuteno adecuadas son, por ejemplo, fracciones ligeras de la gasolina procedentes de refinерías, fracciones C4 de craqueadores (por ejemplo craqueadores a vapor, hidro-craqueadores, craqueadores catalíticos), mezclas de síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas de la deshidrogenación de butanos, mezclas de la isomerización del esqueleto de butenos lineales y mezclas que resultan por metátesis de olefinas. Estas técnicas están descritas en la bibliografía científica (K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Wiley-VCH, 5ª edición, 1998, páginas 23 a 24; 65 a 99; 122 a 124).

Se emplean, por ejemplo, fracciones C4 de craqueadores a vapor que se hacen funcionar de forma primaria para la producción de eteno y propeno y en los que como materias primas se emplean gases de refinерía, nafta, gasóleo, LPG (gas licuado del petróleo) y NLG (gas licuado natural), o fracciones C4 de craqueadores catalíticos. Los cortes

C4 que resultan como producto secundario contienen, en función del proceso de craqueo, diferentes cantidades de isobuteno, 1,3-butadieno, 1-buteno, c-2-buteno, t-2-buteno, n-butano e i-butano.

5 Los hidrocarburos C4 con contenido en isobuteno, empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención, presentan preferiblemente un contenido en 1,3-butadieno menor que 1% en masa, de manera particularmente preferida, menor que 0,5% en masa. Mezclas de hidrocarburos C4 con contenido en isobuteno típicas son, p. ej., CC4 hidrogenado (HCC4) y refinado I. CC4 hidrogenado se obtiene, por ejemplo, según procedimientos técnicos conocidos mediante hidrogenación selectiva de los hidrocarburos varias veces insaturados contenidos en el CC4. En este caso, por ejemplo a partir de 1,3-butadieno se forman principalmente 1-buteno y 2-butenos.

10 Refinado I se obtiene mediante separación a partir del CC4 de 1,3-butadieno y otros hidrocarburos varias veces insaturados. Esto puede tener lugar según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante destilación extractiva.

En la siguiente Tabla I se indican proporciones en masa típicas de los componentes principales de CC4, HCC4 y refinado I.

Tabla 1: Composición típica de CC4, HCC4 y refinado I.

Componente	CC4 (S)	HCC4	Refinado I
Isobutano	0,6 – 6	0,6 – 6	1 – 10
n-butano	0,5 – 8	0,5 – 10	0,8 – 13
1-buteno	9 – 25	24 – 67	15 – 42
Isobuteno	10 – 35	10 – 35	17 – 58
2-butenos	4-20	14-48	6-33
1,3-butadieno	25 – 70	0 – 1	0 – 1
KWSt C1-C3	0 – 1	0 – 1	0 – 2

15 Explicación  
 CC4 (S): típico para una mezcla de C4 que se obtiene a partir del C4 de craqueo de un craqueador a vapor (alta severidad) sin moderación adicional del catalizador.  
 KWSt: hidrocarburos  
 Todos los datos en % en masa

20 La mezcla de hidrocarburos C4 obtenida después de la separación parcial o completa de isobuteno a partir de refinado I o HCC4 se designa, por regla general, como refinado II. El contenido residual en isobuteno en el refinado II varía con los procedimientos de la separación de isobuteno, y normalmente asciende a menos de 5% en masa. Procedimientos típicos para la separación del isobuteno son, junto a la síntesis de éter (MTBE, ETBE), la síntesis de TBA y la dimerización del isobuteno.

25 Etapa a) del procedimiento: síntesis de MTBE

30 En la etapa a) del procedimiento, el isobuteno (I), que está contenido en una mezcla con otros hidrocarburos C4, se emplea como hidrocarburos C4 (II) con contenido en isobuteno. De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean, como corrientes de hidrocarburos C4 (II) con contenido en isobuteno, HCC4, refinado I, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con refinado II. Las corrientes de hidrocarburos C4 empleadas pueden contener agua hasta la saturación. Es típico un contenido en agua de 200 - 400 ppm. Para la separación de componentes polares se prefiere, además, lavar con agua los hidrocarburos C4 antes de su empleo en la etapa a) del procedimiento, tras lo cual las corrientes C4 se presentan saturadas de agua. Agua contenida de forma heterogénea se separa preferiblemente, por ejemplo a través de un decantador, con o sin estructuras interiores fomentadoras de la coalescencia, antes del empleo en la etapa a) del procedimiento.

35 En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, el isobuteno (I), contenido en los hidrocarburos C4 (II) con contenido en isobuteno, se hace reaccionar con metanol (III) en intercambiadores de iones de carácter ácido, obteniéndose una mezcla de reacción (IV) con contenido en MTBE y TBA. En principio, para ello se pueden emplear todos los procedimientos conocidos para la síntesis de MTBE, por ejemplo la síntesis de MTBE puede tener lugar análogamente a la descripción en el documento DE 101 02 082.

- 5 La síntesis de MTBE en la etapa a) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en al menos dos, de manera particularmente preferida en tres reactores de lecho fijo. Como reactores en los que se hace reaccionar el metanol (III) con el isobuteno (I) hasta cerca de su equilibrio termodinámico, pueden emplearse reactores de lecho fijo habituales (reactores de haces de tubos, reactores de lecho fijo adiabáticos, reactores de circulación). Pueden hacerse funcionar con o sin retorno parcial, pudiendo eventualmente enfriarse la corriente de retorno. A partir del en cada caso último reactor de lecho fijo se retira una mezcla de reacción (IV) con contenido en MTBE y TBA que, como otros componentes, contiene, entre otros, hidrocarburos C4 que no han reaccionado, 2-metoxibutano, hidrocarburos C8, DME y cantidades residuales de metanol.
- 10 La conversión del isobuteno tiene lugar, en la medida de lo posible, hasta el ajuste del equilibrio termodinámico a base de MTBE, metanol e isobuteno, ajustándose o bien alcanzándose preferiblemente una conversión de isobuteno mayor que 90, de manera particularmente preferida mayor que 95%, de manera muy particularmente preferida mayor que 98%. Los reactores se hacen funcionar preferiblemente a una temperatura de 20 a 110°C, preferiblemente de 25 a 70°C, y una presión de 0,5 a 5 MPa, preferiblemente 0,7 a 2 MPa (abs).
- 15 Dado que el equilibrio termodinámico entre metanol/isobuteno y éter a baja temperatura se encuentra predominantemente del lado del éter, se prefiere hacer funcionar el primero de los reactores, con el fin de una elevada velocidad de la reacción, a una temperatura mayor que en los siguientes en los que se aprovecha la situación del equilibrio. Preferiblemente, el primero de los reactores se hace funcionar a una temperatura de 35 a 70°C, y los reactores siguientes se hacen funcionar a una temperatura de 25 a 50°C.
- 20 El metanol (III) se aporta a la reacción en la etapa a) a través de una o varias corrientes con contenido en metanol que pueden contener todavía otros componentes. Por ejemplo, se emplean las siguientes corrientes con contenido en metanol: metanol de reciente aportación, es decir no recuperado en el proceso de acuerdo con la invención (para la compensación de pérdidas de metanol mediante la expulsión de MTBE o la formación de DME), la fracción (VIII) con contenido en metanol y corrientes que resultan de extracciones durante el fraccionamiento del agua y metanol. El metanol (III) se refiere, en el marco de esta invención, a la suma del metanol puro contenido en estas corrientes.
- 25 Como otros componentes pueden estar contenidos en estas corrientes, por ejemplo, MTBE, TBA, agua, hidrocarburos C8 e isopreno.
- Naturalmente, es posible alimentar estas corrientes por separado en diferentes puntos del procedimiento. Sin embargo, se prefiere mezclarlas y aprovecharlas como una corriente común.
- 30 La relación molar de metanol (III) a isobuteno en la alimentación al primer reactor de la etapa a) del procedimiento se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 1 hasta 1 a 1, de manera particularmente preferida de 5 a 1 hasta 1,1 a 1, y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1,8 a 1 hasta 1,2 a 1.
- 35 Como catalizadores se emplean en la síntesis de MTBE resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido sólidas que presentan grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, las que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. En particular, como precursor para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos ácido sulfónico se utilizan los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie
- 40 específica, porosidad, estabilidad, expansión o bien contracción y capacidad de intercambio pueden variar por el proceso de preparación.
- 45 El volumen de poros de las resinas intercambiadoras de iones empleadas como catalizadores asciende preferiblemente a 0,3 hasta 0,9 ml/g, en particular a 0,5 hasta 0,9 ml/g. El tamaño de grano de las resinas asciende preferiblemente a 0,3 mm hasta 1,5 mm, en particular a 0,5 mm hasta 1,0 mm. La granulometría puede elegirse en un intervalo más estrecho o más amplio. Así, por ejemplo, pueden emplearse resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de grano muy unitario (resinas monodispersas). La capacidad del intercambiador de iones asciende, referido a la forma de suministro, preferiblemente a 0,7 hasta 2,0 eq/l, en particular a 1,1 hasta 2,0 eq/l o bien preferiblemente a 0,5 hasta 5,5 mol/kg, en particular a 0,8 hasta 5,5 mol/kg. Los datos con respecto a la capacidad en mol/kg se refieren a la resina intercambiadora de iones secada en cada caso hasta constancia de peso en una
- 50 corriente de nitrógeno caliente a, p. ej., 105°C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse en su forma H. Resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno-divinilbenceno, que se emplean de manera preferida, se venden, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Amberlyst® 15, Amberlyst® 35 (en cada caso de Rohm & Haas) o Lewatit® K2621 (Lanxess).

5 Etapa b) del procedimiento: separación de MTBE

La separación destilativa de la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA a partir de la mezcla de reacción (IV) puede tener lugar, en el caso más sencillo, en una única columna. En este caso, la fracción (V) se obtiene como producto del fondo. El destilado se compone principalmente de hidrocarburos C4 que no han reaccionado que, en virtud de la formación del azeótropo con metanol, contienen también metanol, y DME. El producto de cola contiene, junto a TBA y MTBE, además 2-metoxibutano e hidrocarburos C8. Dependiendo de la relación elegida de metanol (III) / isobuteno (I) y de la conversión alcanzada, también puede estar contenido, además, metanol.

La columna de destilación presenta preferiblemente 15 a 55 pisos de separación teóricos, preferiblemente 20 a 40 y de manera particularmente preferida 25 a 35. La alimentación de la columna se añade preferiblemente entre el piso 10 y el 30 (desde arriba), preferiblemente entre el piso 15 y el 25. La columna se hace funcionar preferiblemente a una presión de 0,3 a 2,5 MPa(abs), preferiblemente a 0,5 hasta 1,0 MPa(abs). La relación de retorno asciende, en función del número de pisos realizados, de la composición del producto de salida del reactor y de las purzas necesarias de destilado y producto de cola, preferiblemente a menor que 5, preferiblemente a menor que 2. Como relación de retorno se designa, conforme a la definición, la relación de la corriente de retorno a la columna a la corriente de destilado evacuada.

En una forma de realización preferida, **AFF1**, en la columna se retira la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA como extracción lateral. Como producto de cola precipita una fracción en la que están acumulados hidrocarburos C8 y que, por ello, son expulsados del proceso. La separación de hidrocarburos C8 y eventualmente C8+ tiene la ventaja de que al reactor de disociación no accede nada o sólo muy poco de ello. Con ello, el catalizador está protegido en la disociación de MTBE frente a una ocupación de compuestos de alto punto de ebullición, con lo cual se reduce el riesgo de la disminución de la actividad y el acortamiento de la vida útil del catalizador.

Una columna de destilación en la que la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA se retira como extracción lateral, presenta preferiblemente 20 a 65 pisos de separación teóricos, preferiblemente 25 a 55, y de manera particularmente preferida 30 a 45. La alimentación a la columna se añade preferiblemente entre el piso 10 y el 30 (desde arriba), preferiblemente entre el piso 15 y el 25. La retirada de la corriente lateral tiene lugar preferiblemente por debajo de la adición de la alimentación, preferiblemente entre 5 y 25, de manera particularmente preferida entre 10 y 20 pisos por debajo de la alimentación y preferiblemente entre 5 y 20 pisos por encima de la retirada del fondo, preferiblemente 10 y 15 pisos por encima. La columna se hace funcionar preferiblemente a una presión de 0,3 a 2,5 MPa(abs), preferiblemente a 0,5 hasta 1,0 MPa(abs). La relación de retorno asciende, en función del número de pisos realizados, de la composición del producto de salida del reactor y de las purzas requeridas de destilado y producto de cola, preferiblemente a menor que 5, de preferencia a menor que 2.

En otra forma de realización preferida, **AFF2**, de la etapa b) del procedimiento, la columna se realiza como destilación reactiva. Esto tiene la ventaja de que se hace reaccionar isobuteno adicional que no ha reaccionado en la etapa a) procedimiento para dar MTBE.

La columna de destilación reactiva se hace funcionar en un intervalo de presiones de 0,3 a 2,5 MPa(abs), preferiblemente de 0,5 a 1,0 MPa(abs) y a una temperatura en la zona de reacción de 50 a 90°C, preferiblemente de 55 a 70°C, a una relación de retorno entre 0,5 y 1,5, preferiblemente entre 0,7 y 0,9. Preferiblemente, la columna de destilación reactiva presenta, por encima del empaquetamiento de catalizador, una zona con una separación puramente destilativa. Preferiblemente, la zona presenta por encima del empaquetamiento de catalizador, 5 a 25, en particular 10 a 15 pisos de separación. La zona de separación por debajo del catalizador comprende 10 a 40, en particular 20 a 30 pisos de separación.

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

La zona de catalizador puede estimarse con un efecto destilativo de 1 a 5 pisos de separación teóricos por metro de altura de empaquetamiento. La altura de la zona de catalizador/zona reactiva se puede determinar en función de la

conversión deseada de isobuteno mediante sencillos ensayos previos. La cantidad de catalizador se elige preferiblemente de tal magnitud que se alcance una conversión de isobuteno de 75 a 99%, preferiblemente de 85 a 98%, y de manera particularmente preferida de 95 a 97%, referido al contenido en isobuteno en la alimentación a la destilación reactiva.

- 5 Como catalizador se utiliza, al igual que en la etapa a) del procedimiento, una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. En la columna de destilación reactiva, el catalizador puede estar integrado en el empaquetamiento, por ejemplo KataMax® (tal como se describe en el documento EP 0 428 265), KataPak® (tal como se describe en el documento EP 0 396 650 o DE 298 07 007.3 U1) o puede estar polimerizado en cuerpos de moldeo (tal como se describe en el documento US 5.244.929).
- 10 La carga hidráulica en el empaquetamiento catalítico de la columna asciende preferiblemente a 10% hasta 110%, preferiblemente a 20% hasta 70% de su carga del punto de anegamiento. Por carga hidráulica de una columna de destilación se entiende la solicitación uniforme técnica de flujo de la sección transversal de la columna a través de la corriente másica de vapor ascendente y la corriente másica de líquido de retorno. El límite superior de carga caracteriza la carga máxima mediante vapor y líquido de retorno, por encima de la cual disminuye el efecto de separación como consecuencia del arrastre o la acumulación del líquido de retorno por la corriente de vapor ascendente. El límite de carga inferior caracteriza la carga mínima por debajo de la cual disminuye el efecto de separación o se destruye como consecuencia de una corriente irregular o funcionamiento en vacío de la columna – p. ej., de los platos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", pág. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- 15 En el punto de anegamiento las tensiones transversales transmitidas por el gas al líquido se vuelven tan grandes que toda la cantidad de líquido es arrastrada en forma de gotas con el gas o que se produce una inversión de fases en la columna (J. Mackowiak, "Fluiddynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme", Editorial Otto Salle 1991).
- 20 Mediante la técnica de destilación reactiva para la conversión adicional de isobuteno pueden obtenerse, en particular, concentraciones residuales de isobuteno menores que 1000 ppm en masa (ppm), preferiblemente 800 ppm y de manera particularmente preferida menores que 500 ppm, referido a la mezcla C4 en el destilado.
- 25 En la alimentación a la columna puede estar contenido más metanol que el que se necesita para la reacción completa del isobuteno todavía presente. El exceso en metanol debería, sin embargo, limitarse de modo que, por una parte, esté presente una cantidad suficiente de metanol para el azeótropo a base de metanol e hidrocarburos C4 que se forma, por otra parte, una cantidad no tan grande que accediera al producto de cola una cantidad excesiva de metanol, de modo que se obtiene preferiblemente un MTBE con un contenido en metanol inferior a 10000 ppm, de manera particularmente preferida inferior a 5000 ppm.
- 30 Opcionalmente, puede alimentarse metanol adicional a la columna de destilación reactiva. Esto puede tener lugar junto con la alimentación de la etapa a) del procedimiento o bien también en un punto o varios puntos de la columna de destilación reactiva, p. ej., en la parte superior de la columna y/o entre y/o por debajo del lecho del catalizador.
- 35 Los hidrocarburos C4 con contenido en metanol separados como destilado pueden continuar elaborándose en diferentes variantes de tratamiento.
- 40 En una variante de tratamiento preferida, el metanol se separa a partir de los hidrocarburos C4 con contenido en metanol obtenidos como destilado. La separación del metanol a partir del producto de cabeza puede tener lugar, en particular, mediante extracción con agua o una disolución acuosa como medio de lavado. Preferiblemente, se emplea una disolución acuosa con un valor del pH mayor que igual a 8, preferiblemente de 8 a 12. El ajuste del valor del pH puede tener lugar, p. ej., mediante la adición de lejía de sosa y/o ácido sulfúrico. Esta extracción según los procedimientos convencionales de la técnica conocidos, puede tener lugar, por ejemplo, en una columna de extracción o en una cascada de mezcladores y recipientes de separación. Preferiblemente, la separación del metanol tiene lugar con agua o una disolución acuosa como medio de lavado en una columna de extracción. El contenido residual en alcohol se reduce en este caso preferiblemente a menos de 0,2% en masa, de manera particularmente preferida a menos de 500 ppm, de manera muy particularmente preferida a menos de 50 ppm. La columna de extracción presenta preferiblemente de 2 a 25, de manera particularmente preferida de 5 a 15 pisos de separación teóricos y se hace funcionar preferiblemente a temperaturas de 10 a 90°C y presiones de al menos 0,1 MPa por encima de la presión de vapor de los hidrocarburos C4. La relación másica de medio de lavado a producto de cabeza aportado (mezcla técnica IV más metanol) asciende preferiblemente a 1 a 5 hasta 1 a 40.
- 50

El agua de lavado cargada con alcohol procedente de la extracción se elabora preferiblemente en una unidad separada, y el agua se devuelve, al menos en parte, a la extracción. El tratamiento puede tener lugar, por ejemplo, mediante una destilación en la que se obtiene una fracción acuosa prácticamente exenta de alcohol en el fondo y metanol como producto de cabeza. El metanol puede ser devuelto a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

Los hidrocarburos C4 exentos de metanol obtenidos de la extracción pueden elaborarse, según procedimientos conocidos, para formar 1-buteno muy puro. Para ello, por ejemplo primeramente se hidrogenan en una hidrogenación selectiva trazas de hidrocarburos varias veces insaturados (p. ej., documento DE 31 43 647) y, a continuación, se separa mediante fraccionamiento por dos veces, primero n-butano y 2-butenos, después isobutano y otros compuestos de bajo punto de ebullición de 1-buteno. Los 2-butenos y el n-butano separados en el primer fraccionamiento pueden continuar elaborándose, por ejemplo, en una oligomerización, para dar olefinas C8 (p. ej., proceso OCTOL, véase Hydrocarbon Process, Int. Ed. (1986)65, págs. 31 – 33) o en una hidroformilación para dar valeraldehído.

En una segunda variante de tratamiento preferida para los hidrocarburos C4 separados, éstos se aportan primeramente a una etapa de reacción adicional, con el fin de continuar reduciendo el contenido en isobuteno. Esta reacción tiene lugar preferiblemente en uno o dos reactores de lecho fijo adiabáticos, como catalizadores pasan a emplearse los mismos que en la etapa a) del procedimiento. Las temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción se encuentran preferiblemente en 20 a 60°C, preferiblemente en 30 - 50°C, la presión preferiblemente en 0,5 a 5 MPa, preferiblemente en 0,7 a 2 MPa. Preferiblemente, en la etapa de reacción se alimenta metanol adicional, de modo que el contenido en metanol en la salida de los reactores se encuentra preferiblemente en 1 - 10% en masa. El producto de salida de la etapa de reacción se separa en una columna de destilación, obteniéndose como destilado hidrocarburos C4 con contenido en metanol. También esta destilación puede realizarse como una destilación reactiva. Los hidrocarburos C4 pueden continuar elaborándose, análogamente a la primera variante de tratamiento, mediante extracción, hidrogenación selectiva y destilación. Como producto de cola precipita una corriente de MTBE que normalmente contiene todavía metanol. Puede aprovecharse por separado o devolverse, en su totalidad o en parte, a la etapa a) del procedimiento.

En el caso del tratamiento según esta segunda variante de tratamiento, la separación destilativa de la mezcla de reacción (IV) puede hacerse funcionar con una baja complejidad, de modo que en la corriente de destilado permanecen todavía porciones de MTBE. Con ello, se puede reducir el empleo necesario de energía.

En otra forma de realización preferida, AFF3, de la etapa b) del procedimiento, después de la primera columna para la separación de la mezcla de reacción (IV), el producto de cola de MTBE de la primera columna se continúa purificando en una segunda columna. En esta columna se separan compuestos de alto punto de ebullición, ante todo, hidrocarburos C8 como producto de cola. Otra misión de esta columna puede ser la separación parcial o completa de 2-metoxibutano, ya que 2-metoxibutano puede disociarse en el reactor para formar butenos lineales y metanol. Los butenos lineales pueden eventualmente hacer peligrar la especificación de isobuteno en el caso de una concentración demasiado elevada.

La columna se hace funcionar a una presión que permita hacer llegar al destilado la mayor parte del TBA contenido en la alimentación (configuración de un azeótropo de presión). La presión de la columna se encuentra, por lo tanto, independientemente de si ha de separarse DIB o adicionalmente 2-metoxibutano, preferiblemente en 0,3 a 2,0 MPa<sub>(abs)</sub>. Cuando la disociación de la fracción (V) con contenido en MTB y TBA obtenida en la parte superior de la columna tenga lugar en el reactor de disociación en fase gaseosa a presión elevada, puede ser ventajoso llevar a cabo la destilación a presión elevada, haciéndose funcionar en este caso el condensador de cabeza preferiblemente como condensador parcial, y retirando en forma de vapor el producto de cabeza (V). El producto de cabeza retirado en forma de vapor puede entonces aportarse al reactor directamente o después de un calentamiento previo adicional. La diferencia de presiones entre la destilación y el reactor asciende en este caso preferiblemente al menos a 0,05 MPa<sub>(abs)</sub>. Si la presión de reacción en el reactor de disociación asciende, por ejemplo, a 0,7 MPa<sub>(abs)</sub>, entonces la presión de destilación debería ascender preferiblemente al menos a 0,75 MPa<sub>(abs)</sub>. En el caso de presiones de trabajo mayores que 0,95 MPa<sub>(abs)</sub> puede generarse con el calor de condensación vapor (a baja presión) con el que se pueden caldear otras columnas del procedimiento. Para el calentamiento de la columna pueden emplearse, en función de la presión de trabajo elegida, vapor o aceite portador de calor.

Cuando en la columna deban separarse, en particular, sólo hidrocarburos C8, puede ser ventajoso que la columna presente 15 a 60 pisos de separación teóricos, preferiblemente 20 a 55 y de preferencia 30 a 45 pisos de separación teóricos. La relación de retorno, en el marco de la presente invención definida como la corriente másica del retorno dividida por la corriente másica del destilado, se ajusta preferiblemente a un valor de 0,5 a 7, preferiblemente de 1 a 4 en función del número de pisos realizados, de la composición del MTBE empleado y de la pureza requerida.

Si en la columna deben separarse DIB y, adicionalmente, 2-metoxibutano, la columna de destilación empleada presenta preferiblemente de 50 a 140 pisos de separación teóricos, preferiblemente de 60 a 120 y de manera muy particularmente preferida de 80 a 110. La relación de retorno asciende, en función del número de pisos realizados, de la composición del MTBE empleado y de la pureza necesaria, preferiblemente de 1 a 20, de preferencia de 3 a 10.

Incluso cuando no fuese necesaria la separación de 2-metoxibutano, la disposición de la columna con un número de platos elevado no tiene que ser una desventaja, dado que una parte de la elevada inversión de capital puede ser compensada para la columna mayor mediante un ahorro de energía (reducción de la relación de retorno). Al mismo tiempo, se obtiene con ello una flexibilidad operativa más elevada.

El producto de cola de la columna contiene los compuestos de alto punto de ebullición disobuteno y 2-metoxibutano, así como MTBE. Si en la columna se ha de separar predominantemente disobuteno, el contenido en MTBE en el producto de cola puede reducirse a valores menores que 25% en masa. Si, adicionalmente, se ha de separar 2-metoxibutano, en virtud de las pequeñas diferencias en los puntos de ebullición entre 2-metoxibutano y MTBE, se permitirá convenientemente un mayor contenido en MTBE en el producto de cola entre 60 y 85% en masa, con el fin de reducir el costo para la separación. En ambos casos, esta mezcla puede utilizarse térmicamente, aprovecharse como sustancia de partida para una instalación de síntesis o utilizarse directamente o después de la hidrogenación como componente del combustible.

En otra forma de realización preferida, AFF4, de la etapa b) del procedimiento, entre las dos columnas de la AFF3 se conecta otra columna de destilación para la separación de productos secundarios. En esta columna, a través de la parte superior se separan, en su totalidad o en parte como destilado, componentes de punto de ebullición medio. Por componentes de punto de ebullición medio se entienden en el marco de esta invención componentes con un punto de ebullición entre los hidrocarburos C4 y MTBE o bien el azeótropo MTBE/metanol. Ejemplos de ellos son dimetoximetano e hidrocarburos C5 tales como n-pentano, isopentano, neopentano, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-buteno e isopreno. Restos de hidrocarburos C4 eventualmente todavía contenidos se separan junto con los componentes de punto de ebullición medio. La proporción de componentes de punto de ebullición medio en la alimentación a la columna no es, por norma general, elevada y se sitúa preferiblemente por debajo de 2%, de preferencia por debajo de 0,5%.

La alternativa para la separación de los componentes de punto de ebullición medio sería una separación junto con la cantidad, por lo general mucho mayor, de hidrocarburos C4 a través del destilado de la primera columna. Sin embargo, de éstos sólo se podrían separar por destilación como producto del fondo. Dado que para ello todos los hidrocarburos C4 deben ser destilados a través de la parte superior, esta opción sería energéticamente desfavorable.

Preferiblemente, la columna de destilación para la separación de los componentes de punto de ebullición medio presenta 30 a 75 pisos de separación teóricos, preferiblemente 40 a 65 y de manera particularmente preferida 40 a 55 pisos de separación teóricos. Preferiblemente, la columna se hace funcionar, dependiendo del número de pisos realizados, de la composición del MTBE empleado y de la pureza requerida de componentes de punto de ebullición medio, con una relación de retorno entre 150 y 350, en particular entre 200 y 300. La columna se hace funcionar, preferiblemente, con una presión de trabajo de 0,2 a 0,6 MPa<sub>(abs)</sub>, preferiblemente de 0,3 a 0,4 MPa<sub>(abs)</sub>. Para el caldeo de la columna puede emplearse, p. ej., vapor. La condensación puede tener lugar, en función de la presión de trabajo elegida, frente a fondo de refrigeración, agua de refrigeración o aire. Los vapores de la parte superior de la columna pueden condensarse por completo o sólo en parte, de modo que el producto de cabeza puede ser retirado en forma líquida o en forma de vapor. El producto de cabeza puede emplearse, por ejemplo, térmicamente o aprovecharse como sustancia de partida de una instalación de gas de síntesis.

La fracción (V) con contenido en MTBE y TBA separada en la etapa b) del procedimiento presenta preferiblemente un contenido en MTBE mayor que 95% en masa, de manera particularmente preferida mayor que 98% en masa. La proporción de TBA se encuentra preferiblemente en 0,05 a 5% en masa, preferiblemente en 0,2 a 2,0% en masa, de manera muy particularmente preferida en 0,2 a 1,0% en masa. Junto a MTBE y TBA, puede estar contenido metanol, preferiblemente en 0 a 5% en masa, de preferencia en 0,1 a 1% en masa.

La concentración y la aparición de otros componentes dependen fuertemente de las materias primas empleadas en la etapa a) del procedimiento y en la realización del procedimiento en las etapas a) y b). El contenido en 2-metoxibutano se encuentra preferiblemente en 0 a 1,0% en masa, preferiblemente en 0,05 a 0,5% en masa, de manera particularmente preferida en 0,08 a 0,3% en masa. El contenido en hidrocarburos C8 se encuentra preferiblemente en 0 a 1% en masa, de preferencia en 0 a 0,1% en masa, de manera particularmente preferida en 0 a 0,01% en masa.

Otros componentes típicos contenidos son 3-metoxi-1-buteno, 1-metoxi-2-buteno, dimetoximetano e hidrocarburos C5.

Etapa c) del procedimiento: disociación de MTBE

5 En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención, la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA se aporta, por completo o en parte, a una reacción de disociación en donde en un catalizador heterogéneo en fase gaseosa es disociada en productos de disociación (VI) con contenido en al menos isobuteno, metanol, MTBE y agua, y eventualmente TBA. En este caso, pueden emplearse todos los catalizadores que, en el intervalo de temperaturas de 120 a 400°C, en particular en el intervalo de 180 a 350°C, determinan la disociación de MTBE en isobuteno y metanol.

10 Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de modo que a la etapa c) sea aportada una parte lo mayor posible del MTBE generado en la etapa a). Es adecuado, por lo tanto, en particular para la producción de isobuteno puro a partir de hidrocarburos C4 con contenido en isobuteno, el que se tenga que obtener una elevada proporción del isobuteno contenido en los hidrocarburos C4 en forma de isobuteno puro. Alternativamente, las corrientes ricas en MTBE que aparecen en el procedimiento pueden emplearse  
15 proporcionalmente de otra manera, por ejemplo para el aprovechamiento como aditivo a combustibles. Sin embargo, es particularmente preferido aportar a la etapa c), a través de la fracción (V), al menos 80% en masa, de manera particularmente preferida al menos 90% en masa del MTBE contenido en la mezcla de reacción (IV).

20 Los catalizadores empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden contener, p. ej., óxidos de metales, óxidos mixtos de metales, en particular aquellos que contengan óxido de silicio y/u óxido de aluminio, ácidos sobre soportes de óxidos de metales o sales de metales o mezclas de los mismos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, para la disociación de MTBE en isobuteno y metanol en fase gaseosa se utilizan preferiblemente catalizadores que se compongan formalmente de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio. Catalizadores de este tipo se describen, p. ej., en el documento US 5.171.920 en el Ejemplo 4 o en el documento EP 0 589 557.

25 De manera particularmente preferida, se emplean catalizadores que presentan formalmente óxido de magnesio, óxido de aluminio y dióxido de silicio y que presentan una proporción de óxido de magnesio de 0,5 a 20% en masa, preferiblemente de 5 a 15% en masa y de manera particularmente preferida de 10 a 15% en masa, una proporción de óxido de aluminio de 4 a 30% en masa, preferiblemente de 10 a 20% en masa, y una proporción de dióxido de silicio de 60 a 95% en masa, preferiblemente de 70 a 90% en masa. Puede ser ventajoso que el catalizador  
30 presente, junto al óxido de magnesio, un óxido de metal alcalino. Este puede elegirse, p. ej., de Na<sub>2</sub>O o K<sub>2</sub>O. Preferiblemente, el catalizador presenta Na<sub>2</sub>O como óxido de metal alcalino. El catalizador preferiblemente empleado presenta de preferencia una superficie según BET (determinada volumétricamente con nitrógeno conforme a la norma DIN ISO 9277) de 200 a 450 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 200 a 350 m<sup>2</sup>/g. Si el catalizador de acuerdo con la invención se aplica sobre un soporte como masa activa, entonces solamente la masa activa presenta  
35 una superficie según BET en el intervalo mencionado. El material a base de catalizador y soporte puede presentar, por el contrario, en función de la naturaleza del soporte, una superficie según BET claramente diferente en particular una superficie según BET menor.

El volumen de poros del catalizador asciende preferiblemente a 0,5 hasta 1,3 ml/g, preferiblemente de 0,65 a 1,1 ml/g.

40 El diámetro medio de los poros (determinado preferiblemente en base a la norma DIN 66133) del catalizador asciende preferiblemente a 5 hasta 20 nm, preferiblemente a 8 hasta 15 nm. De manera particularmente preferida al menos el 50%, preferiblemente más del 70% del volumen total de poros (suma del volumen de poros de los poros con un diámetro de poros mayor que igual a 3,5 nm determinado mediante porosimetría de mercurio conforme a la norma DIN 66133) del catalizador recae sobre poros con un diámetro de 3,5 a 50 nm (mesoporos).

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente catalizadores que presentan un tamaño medio de grano (determinado mediante análisis por tamizado) de 10 µm a 10 mm, preferiblemente de 0,5 mm a 10 mm, de manera particularmente preferida un tamaño medio de grano de 1 a 5 mm. Preferiblemente, se emplean catalizadores sólidos que presentan un tamaño medio de grano d<sub>50</sub> de 2 a 4 mm, en particular de 3 a 4 mm.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador puede emplearse como un cuerpo moldeado. Los cuerpos moldeados pueden adoptar cualquier forma. Preferiblemente, el catalizador se emplea como cuerpo

moldeado en forma de esferas, productos extrudidos o tabletas. Los cuerpos moldeados presentan preferiblemente los tamaños de grano medios arriba mencionados.

La preparación y uso de catalizadores de magnesio-aluminosilicatos de este tipo se describe en el documento DE 10 2006 040432.7. Se hace referencia al mismo.

- 5 Para la actividad y/o selectividad de algunos catalizadores puede ser ventajoso añadir al material de alimentación del reactor porciones de agua. Así, por ejemplo, el documento JP 19912201 describe la adición continua de agua a un aluminosilicato dotado de metales alcalinos o alcalinotérreos para reducir la formación de componentes secundarios.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la adición de agua a la alimentación del reactor puede tener lugar, por ejemplo, mediante la adición de agua en la corriente (V). Esto tiene lugar, por ejemplo, directamente mediante la adición de agua o vapor de agua a la corriente (V) gaseosa que es conducida al reactor. Si la corriente (V) se evapora por separado antes del reactor, puede añadirse en este caso agua.

15 Otra posibilidad consiste en añadir el agua ya en la etapa b) del procedimiento en la separación de la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA. En este caso, preferiblemente el agua se alimenta a la alimentación de la columna o en el retorno de la columna. De manera particularmente preferida, esto tiene lugar en la columna en la que se separa la corriente (V).

La adición opcional de agua para la moderación del catalizador tiene lugar de manera que la porción de agua en la corriente (V) asciende preferiblemente a 0 hasta 5% en masa, de manera particularmente preferida a 0,2 hasta 1,5% en masa.

20 Como agua aportada se emplea en este caso preferiblemente agua completamente desmineralizada o destilada o vapor de agua.

La disociación del MTBE se lleva a cabo en la fase gaseosa en el intervalo de temperaturas de 120 a 400°C, en particular de 180 a 350°C, a presiones de 0,1 a 2 MPa(abs), en particular a presiones de 0,3 a 1 MPa(abs), de manera muy particular a presiones de 0,5 a 0,8 MPa(abs).

25 La disociación de MTBE en isobuteno y metanol es una reacción endotérmica, lo que significa que la mezcla de reacción se enfría durante la reacción. Preferiblemente, el reactor se hace funcionar de manera que bajo las condiciones de presión elegidas no se produzca condensación parcial alguna de MTBE ni de productos en el catalizador. De manera particularmente preferida, el reactor se hace funcionar de modo que la temperatura mínima en el reactor en cualquier punto del lecho del catalizador sea mayor que 150°C, de manera muy particularmente preferida mayor que 200°C. La caída máxima de temperatura puede ajustarse mediante numerosos parámetros tales como, p. ej., mediante la temperatura del soporte de calor utilizado para el caldeo, así como mediante la velocidad con la que el soporte de calor fluye a través de la envolvente. Preferiblemente, el perfil de temperaturas en el lecho del catalizador se vigila mediante un número suficiente de mediciones de la temperatura.

35 En el transcurso del funcionamiento puede ser ventajoso elevar la temperatura de entrada y/o de trabajo con una desactivación creciente del catalizador para mantener constante la conversión.

La conversión del MTBE en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención oscila entre 40% y 98%, preferiblemente entre 75% y 97%, de manera particularmente preferida entre 85% y 95%.

TBA se disocia, asimismo al menos en parte, bajo las condiciones para la disociación del MTBE. En este caso, la conversión está limitada por la posición en equilibrio de la reacción a la temperatura correspondiente.

40 El reactor se hace funcionar preferiblemente con una velocidad espacial (velocidad espacial horaria en peso (WHSV) en kilogramo de precursor por kilogramo de catalizador por hora) de 0,1 a 5 h<sup>-1</sup>, en particular de 1 a 3 h<sup>-1</sup> en pasada directa.

45 Como reactores se utilizan preferiblemente reactores de tubos o reactores de haces de tubos, en particular aquellos con diámetros internos de los tubos de 10 a 60 mm. El caldeo de los tubos tiene lugar a través de la envolvente del reactor mediante vapor, fundición de sales o aceites portadores de calor. En particular en el caso de empleo de medios calefactores líquidos, el lado de la envolvente se realiza constructivamente de modo que en todos los tubos se aplique un gradiente de temperaturas lo más homogéneo posible. Las medidas técnicas necesarias para ello son conocidas por el experto en la materia y están descritas en la bibliografía (incorporación de chapas deflectoras, modo constructivo en forma de disco y de rosquilla, alimentación / evacuación del soporte de calor en diferentes

puntos del reactor, etc.). Preferiblemente, el medio de reacción y el soporte de calor se conducen en isocorriente, de manera particularmente preferida de arriba a abajo a través de los tubos del reactor o bien de la envolvente del reactor. Una forma de realización preferida se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 2006 040433.5.

5 En sistemas de aparatos de haces de tubos habituales se emplean placas desviadoras sobre la cara de la envolvente que deben desviar la corriente que discurre en realidad paralela a los tubos del fluido portador de calor a una corriente transversal. De este modo, se mejora la transición de calor y adicionalmente se aumenta claramente la longitud del recorrido de flujo. No obstante, entre las placas desviadoras y la envolvente externa del transmisor de calor aparecen rendijas condicionadas por el acabado. Con el fin de poder introducir el haz de tubos en la  
10 envolvente, se requiere una rendija con una anchura de la rendija de algunos milímetros (por norma general, mayor que 3 mm). Estas pérdidas por la rendija conducen sin falta a una reducción del calor transmitido.

En la rendijas entre la envolvente y las placas desviadoras aparecen, en virtud de las diferencias de presión entre los distintos segmentos, obligatoriamente corrientes de fuga, el fluido que fluye a través de la rendija del borde no participa prácticamente en la transmisión de calor. En conjunto, las corrientes de fuga pueden ascender hasta aprox. el 40% de la corriente total a través del espacio de la envolvente.

15 Por lo tanto, en una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea un tipo de reactor especial, en el que, mediante una construcción especial, se impiden por completo las corrientes de fuga que se manifiestan en aparatos de haces de tubos entre las placas desviadoras y la envolvente del aparato y, de esta forma, se mejora claramente la transmisión de calor.

20 En el caso de la construcción especial se trata de otra envolvente (de placa), en lo que sigue, denominada camisa, que se dispone en torno al haz de tubos. A diferencia de la envolvente propiamente dicha, esta camisa se dispone sin rendijas en las placas desviadoras y se fija en ellas. La camisa está unida sin rendijas con las placas desviadoras y con el fondo de los tubos en la cara de la entrada de fluido del lado de la envolvente. Esto presupone, por norma general, que esta camisa se componga de segmentos más pequeños, y que estos segmentos sean fijados en las placas desviadoras. Por motivos de acabado, estos segmentos se fijan con las placas desviadoras, pero también  
25 entre sí, preferiblemente se sueldan o se fijan de otra manera. Mediante este modo de acabado, el haz de tubos, por norma general ciertamente largo, no tiene que enhebrarse en la camisa, de modo que se puede renunciar por completo a rendijas.

30 En funcionamiento, el espacio de la envolvente es recorrido sólo dentro del haz de tubos rodeado por la camisa. De una manera conveniente, la camisa no está fijada en torno al haz de tubos a través de la última placa desviadora, de modo que el fluido que fluye a través del espacio de la envolvente rodea a la camisa en la cara alejada del haz de tubos y, de esta forma, determina una compensación de la presión. Sobre la construcción de la camisa actúa en esta realización sólo la diferencia de presiones que resulta de las pérdidas dinámicas de presión dentro del haz de tubos. La construcción de la camisa descrita no porta, por lo tanto, presión y, por ello, puede utilizarse con grosores de pared más bien pequeños en comparación con la envolvente externa. Por lo tanto, para la camisa se elige una  
35 construcción de placa preferiblemente de pared delgada. Mediante el uso de materiales de pared delgada se puede simplificar claramente el acabado y se simplifica esencialmente la colocación de la placa en las placas desviadoras.

40 Alternativamente, es imaginable soldar la envolvente externa del modo arriba descrito directamente con las placas desviadoras. En comparación con una solución de este tipo, la construcción de camisa que se presenta en esta memoria ofrece una serie de ventajas que simplifican claramente en particular el acabado. El aparato no se compone entonces de un gran número de costuras de soldadura portadoras de presión. También, las chapas deflectoras pueden conservarse de manera invariable y no deben presentar grosores de pared elevados, etc. El haz de tubos rodeado por la camisa puede ser introducido como hasta ahora en la envolvente portadora de presión. En este caso, no obstante, las dimensiones de la rendija pueden elegirse casi arbitrariamente grandes, con lo cual se simplifica también en este punto el montaje.

45 El empleo de la construcción de doble envolvente que aquí se presenta posibilita eliminar las corrientes de fuga que de otra manera se manifiestan entre las placas desviadoras y la envolvente externa. La supresión de la corriente de fuga actúa favorablemente de varias maneras sobre la transmisión del calor dentro del reactor. El efecto más importante es en este caso el aumento de la corriente másica que recorre todo el camino planeado entre las placas desviadoras. Este aumento de la corriente másica tiene como consecuencia un aumento de la velocidad de flujo que  
50 conduce directamente a una mejora de la transmisión de calor entre el fluido y el tubo. Además, en el caso de una potencia calorífica igual dentro de un segmento, los gradientes de temperatura radiales disminuyen claramente. Esta reducción de los gradientes de temperatura a lo largo de un segmento tiene como consecuencia, de nuevo, una

mayor diferencia de temperaturas media entre la cara de la envolvente y la cara del tubo, de modo que también mediante este hecho se puede partir de una mejora de la transmisión de calor.

5 La construcción de la camisa repercute, en el caso de la disociación de MTBE en unión con el reactor de tubos empleado, positivamente de dos maneras sobre la reacción. El primer efecto positivo es la transmisión mejorada de calor en el aparato que conduce a un perfil de temperaturas más constante a lo largo del eje del tubo. La caída de la temperatura condicionada por la reacción resulta, por lo tanto, menor que en el caso de un aparato equiparable sin una construcción de camisa de este tipo. El segundo efecto importante es el aumento de la corriente másica a través de los distintos segmentos del recinto de la envolvente, con lo que se reduce el perfil de temperaturas radial. Este efecto repercute de manera que mejora las calidades del producto.

10 Junto a aparatos de haces de tubos, también pueden emplearse reactores de placas para la realización del reactor de disociación. Reactores de placas están constituidos análogamente a los intercambiadores de calor de placas. La distancia entre las placas, entre las que se encuentra el catalizador, asciende en este caso preferiblemente a 10 - 80 mm.

15 En el caso de la disociación de MTBE se manifiestan reacciones secundarias. Éstas han de atribuirse a MTBE o a los productos de disociación isobuteno y metanol.

20 Conforme a la norma, en el caso de la disociación de MTBE se manifiesta la formación de dimetiléter (DME). En este caso, dos moléculas de metanol reaccionan para formar DME y agua. Preferiblemente, el proceso de acuerdo con la invención se hace funcionar de modo que la selectividad de DME en la reacción por DME sea inferior a 10%, preferiblemente inferior a 4% (selectividad de DME =  $2 \times [\text{moles de DME formado}] / [\text{moles de MTBE que ha reaccionado}]$ ).

Otra reacción secundaria es la formación de hidrocarburos C8 mediante dimerización de isobuteno. Éstos se componen principalmente de una mezcla a base de 2,4,4-trimetilpenteno-1 y 2,4,4-trimetilpenteno-2.

25 Por norma general, en una medida claramente menor se observa la formación de otros productos secundarios. A ellos pertenecen, por ejemplo, isobutano, isopreno y dimetoximetano, así como oligómeros superiores (KWSt C12, KWSt C16).

30 A las reacciones secundarias se añaden la mayoría de las veces, además, reacciones que discurren paralelamente, en las que reaccionan impurezas procedentes de la alimentación al reactor. Entre ellas resulta, por ejemplo, la disociación de 2-metoxibutano contenido en el MTBE. A partir de éste pueden formarse, mediante disociación de metanol, 1-buteno y 2-butenos. A partir de 3-metoxi-1-buteno o 1-metoxi-2-buteno contenidos en el MTBE puede formarse 1,3-butadieno en la disociación.

Etapa d) del procedimiento: separación de isobuteno

Los productos de disociación (VI) del reactor se separan por destilación en la etapa d) del procedimiento de acuerdo con la invención, obteniéndose una fracción (VII) que en cada caso contiene más de 50% en masa de la cantidad de metanol, TBA y agua contenida en los productos de disociación (VI).

35 La Tabla 2 muestra los puntos de ebullición de sustancias puras de componentes contenidos típicamente en el producto de salida del reactor a 0,5 MPa(abs). Junto a isobuteno también están contenidos como compuestos de bajo punto de ebullición, otros hidrocarburos C4 (1-buteno, 2-butenos) y DME. Isopreno y dimetoximetano son ejemplos de compuestos de punto de ebullición medio con puntos de ebullición que se encuentran entre MTBE y los de los hidrocarburos C4. Los compuestos de punto de ebullición medio se forman, en parte, en la reacción o acceden como impurezas, a través de la alimentación, a la disociación. Como compuestos de elevado punto de ebullición, es decir, componentes con un punto de ebullición superior a MTBE, están contenidos, por ejemplo, terc.-butanol, diisobuteno y 2-metoxibutano.

45 El dato del contenido en agua se refiere en la Tabla 2 a un modo de funcionamiento del reactor sin aportación adicional de agua en la corriente (V). Si aquí se añadiera agua adicional, entonces aumenta de manera típica el contenido de agua y de TBA en el producto de salida del reactor.

Tabla 2: Puntos de ebullición de sustancias puras de componentes contenidos típicamente en el producto de salida del reactor a 0,5 MPa<sub>(abs)</sub>, composición típica

<i>Sustancia Pura</i>	<i>Temp. de ebullición [°C]</i>	<i>Proporción típica</i>
Dimetiléter	19,2	0,1 - 2,5% en masa
Isobuteno	42,7	48 - 65% en masa
1-buteno	43,4	10 – 350 ppm en masa
1,3-butadieno	45,1	0 – 50 ppm en masa
trans-2-buteno	51,4	20 - 750 ppm en masa (suma de 2-butenos)
cis-2-buteno	54,1	
2-butenos	51,4	20 - 850 ppm en masa
Isopreno	90,4	0 - 100 ppm en masa
Dimetoximetano	95,9	0 - 150 ppm en masa
Metanol	111,5	27 - 37% en masa
MTBE	113,8	3 - 25% en masa
2-metoxibutano	120,8	50 - 1700 ppm en masa
terc.-butanol	131,3	0 - 2500 ppm
Agua	151,8	0,1 - 2% en masa
Diisobuteno	171,2	100 - 1500 ppm en masa

En una forma de realización preferida, **AFF5**, la destilación preparativa de los productos de disociación (VI) tiene lugar exactamente en una columna de destilación. Esta columna de destilación presenta preferiblemente 20 a 55 pisos de separación teóricos, preferiblemente de 25 a 45 y de manera particularmente preferida de 30 a 40 pisos de separación teóricos. La relación de retorno asciende, en función del número de pisos realizados, de la composición del producto de salida del reactor y de las purzas requeridas de destilado y producto de cola, preferiblemente a menor que 5, de preferencia a menor que 1. La presión de trabajo de la columna puede ajustarse preferiblemente entre 0,1 y 2,0 MPa<sub>(abs)</sub>. En este caso, es ventajoso hacer funcionar la columna a una presión inferior a la presión con la que se hace funcionar el reactor de disociación. Entonces, los productos de disociación (VI) pueden transferirse a la columna de destilación en forma gaseosa o parcialmente gaseosa, después de una condensación parcial. De esta manera se puede renunciar a un compresor para elevar la presión o a una condensación completa.

De manera particularmente preferida, los productos de reacción (VI) son transferidos a la columna de destilación después de una condensación parcial. En este caso, se condensa preferiblemente 30 - 70% en masa, de manera particularmente preferida 40 - 70% en masa de la corriente gaseosa. La corriente gaseosa no condensada se incorpora en la columna directamente, la corriente condensada, en caso necesario, después de un aumento de presión a través de una bomba. El calor que se libera durante el enfriamiento y la condensación parcial puede aprovecharse entonces para la integración de calor en el proceso o con otras partes del proceso. Esta integración de calor puede tener lugar según patrones conocidos de la técnica, por ejemplo a través de evaporadores del fondo o pre-calentadores o bien de una evaporación previa en la alimentación a la columna.

La alimentación de la fase gaseosa y de la fase líquida puede tener lugar en este caso en un mismo lugar o en un lugar diferente de la columna. Preferiblemente, la alimentación de la fase líquida tiene lugar en el mismo plato o en uno a cinco platos por debajo de la alimentación de la fase gaseosa.

La energía que se libera durante la condensación parcial de la fase gaseosa se aprovecha preferiblemente en otro punto del proceso, por ejemplo para el caldeo de una columna o para el calentamiento previo de la alimentación al reactor.

Con el fin de poder condensar isobuteno en la parte superior de la columna frente a agua de refrigeración, se necesita una presión de aprox. 0,5 MPa<sub>(abs)</sub>. Si la disociación se hace funcionar, por ejemplo, a una presión de 0,65 MPa<sub>(abs)</sub>, puede ser ventajoso que la columna de destilación se lleve a cabo con una presión de trabajo de 0,55 a 0,6 MPa<sub>(abs)</sub>. Para el caldeo del evaporador de la columna puede emplearse, p. ej., vapor a 0,4 MPa.

Como producto de cola se obtiene la fracción (VII) que en cada caso contiene más de 50% en masa de la cantidad de metanol, TBA y agua contenida en los productos de disociación (VI). En el caso del tratamiento de manera correspondiente a esta forma de realización **AFF5**, la fracción (VII) contiene, además, todavía MTBE. Preferiblemente, la fracción (VII) obtenida según **AFF5** presenta en cada caso más de 90% en masa de la cantidad de metanol contenida en los productos de disociación (VI), más de 98% en masa de la cantidad de TBA contenida en los productos de disociación (VI), más de 85% en masa de la cantidad de agua contenida en los productos de disociación (VI) y más de 98% en masa de la cantidad de MTBE contenida en los productos de disociación (VI). De manera particularmente preferida, la fracción, separada de este modo, contiene prácticamente la cantidad total de la cantidad de MTBE, TBA, 2-metoxibutano y diisobuteno contenida en los productos de disociación (VI).

Los compuestos de punto de ebullición medio contenidos en el producto de salida de la disociación se separan preferiblemente asimismo con la fracción (VII), obtenida de esta manera, preferiblemente de 60 a 100% en masa, de manera particularmente preferida de 80 a 98% en masa.

5 La composición típica de la corriente (VII) resulta simplemente en combinación con los intervalos de concentraciones indicados en la Tabla 2.

10 En la parte superior de la columna se obtiene la fracción (XVII) que contiene principalmente isobuteno, metanol (en virtud de la formación de azeótropos con hidrocarburos C4) y DME. Como trazas pueden estar contenidos 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno y compuestos de punto de ebullición medio tales como isopreno y dimetoximetano. Preferiblemente, el contenido en compuestos de punto de ebullición medio se encuentra en total por debajo de 50 ppm, de manera particularmente preferida el contenido en isopreno se encuentra por debajo de 20 ppm, el de dimetoximetano por debajo de 30 ppm.

15 El contenido en metanol en el destilado asciende, típicamente, a 2 hasta 4% en masa. Referido a la corriente de destilado calculada exenta de metanol, la concentración en isopreno asciende preferiblemente a menos de 25 ppm, preferiblemente a menos de 1 ppm, el contenido en dimetoximetano asciende preferiblemente a menos de 10 ppm, preferiblemente a 1 ppm, y el contenido en MTBE asciende preferiblemente a menos de 5 ppm, preferiblemente a menos de 0,1 ppm.

20 En otra forma de realización preferida, **AFF6**, se lleva a cabo una primera destilación análogamente a la de **AFF5**, pero el producto de cola de la destilación se continúa purificando en una segunda destilación. En este caso, se obtiene una fracción de la parte superior que contiene principalmente MTBE y metanol. Junto a ella se obtiene una fracción del fondo esencialmente exenta de MTBE y rica en metanol, en la que también está contenida la mayor parte del TBA y del agua. Los hidrocarburos C8 son asimismo componentes de la fracción del fondo durante el funcionamiento de la columna sin extracción lateral adicional. Sin embargo, es posible expulsar, al menos en parte, los hidrocarburos C8 a través de una extracción lateral de la columna. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 2006 040434. La fracción del fondo se conduce entonces como fracción (VII) a la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 Esta segunda columna de destilación presenta preferiblemente 20 a 75 pisos teóricos, preferiblemente 30 a 65 y de manera particularmente preferida 35 a 50. Puede ser ventajoso que la columna, en función del número de pisos realizados y de la conversión de MTBE alcanzada en el reactor de disociación, sea hecha funcionar con una relación de retorno menor que 10, preferiblemente de 0,5 a 5. La presión de trabajo de la columna se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 0,05 a 1 MPa(abs), preferiblemente de 0,1 a 0,3 MPa(abs). Para el caldeo de la columna puede emplearse, p. ej., vapor a 0,4 MPa(abs). La condensación puede tener lugar, en función de la presión de trabajo elegida, frente a un fondo de refrigeración, agua de refrigeración o aire.

35 La fracción (VII) obtenida de este modo en el fondo contiene preferiblemente más de 95, de manera particularmente preferida más de 97% en masa de metanol. El contenido en TBA en el producto de cola oscila preferiblemente entre 100 y 1000 ppm en masa y el contenido en agua, preferiblemente a 0,3 hasta 2,0% en masa. Los compuestos de punto de ebullición medio que resultan en la parte de reacción, p. ej., isopreno y dimetoximetano, están contenidos preferiblemente en menos de 200 ppm, preferiblemente en menos de 100 ppm y de manera particularmente preferida en menos de 50 ppm.

40 La fracción de la parte superior, principalmente con contenido en MTBE y metanol, contiene, junto al componente principal MTBE, además metanol y los compuestos de punto de ebullición medio que resultan en la parte de reacción, por ejemplo isopreno y/o dimetoximetano. Esta corriente se conduce preferiblemente, en su totalidad o en parte, en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención. De manera particularmente preferida, es conducida en combinación con la forma de realización **AFF4** de la etapa de procedimiento a la columna central de las tres columnas, separándose conjuntamente los compuestos de punto de ebullición medio en esta columna como producto de cabeza.

45 Etapa e) del procedimiento: separación de agua

50 A partir de la fracción (VII) obtenida en la etapa d) del procedimiento, en la etapa e) del procedimiento se separa agua, obteniéndose una fracción (VIII). Básicamente, en este caso la separación del agua puede efectuarse mediante todos los procedimientos técnicamente aplicables tales como permeación, pervaporación, adsorción (por ejemplo adsorción a presión alterna en tamices moleculares) o destilación. Preferiblemente, la separación del agua tiene lugar mediante destilación en una o dos columnas de destilación.

En una forma de realización preferida, AFF7, el agua es separada mediante destilación en una única columna de destilación. En este caso, el agua se obtiene en el fondo de la columna, todos los otros componentes se obtienen en la parte superior de la columna.

5 La columna de destilación presenta preferiblemente 15 a 50 pisos de separación teóricos, preferiblemente 15 a 40 y de manera particularmente preferida 20 a 35. Puede ser ventajoso que la columna, en función del número de pisos realizado y de la conversión de MTBE alcanzada en el reactor de disociación, sea hecha funcionar con una relación de retorno menor que 2, preferiblemente de 0,5 a 1. La presión de trabajo de la columna se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 0,05 a 1,0 MPa(abs), preferiblemente de 0,1 a 0,5 MPa(abs). Para el caldeo de la columna puede emplearse, p. ej., vapor a 0,4 MPa. La condensación puede tener lugar, en función de la presión de trabajo  
10 elegida, frente al fondo de refrigeración, agua de refrigeración o aire.

En otra forma de realización preferida, AFF8, la separación del agua se lleva a cabo en dos columnas de destilación que son hechas funcionar como destilación a dos presiones. En este caso, p. ej., la primera columna se hace funcionar a una presión más baja que la segunda columna y se caldea con el calor de condensación de los vapores de la cabeza de la segunda columna del fondo de la primera columna. La primera de las dos columnas de  
15 destilación presenta en este caso preferiblemente 5 a 35 pisos de separación teóricos, preferiblemente 10 a 20 y de manera particularmente preferida 15 a 25. La relación de retorno asciende a 0,1 hasta 2, preferiblemente a 0,5 hasta 1. La presión de trabajo de la primera columna se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 0,01 a 1,0 MPa(abs), preferiblemente de 0,05 a 0,2 MPa(abs). La condensación puede tener lugar, en función de la presión de trabajo elegida, frente a un fondo de refrigeración, agua de refrigeración o aire. La segunda de las dos columnas de  
20 destilación presenta preferiblemente 10 a 45 pisos de separación teóricos, preferiblemente 18 a 38, y de manera particularmente preferida 20 a 30. La relación de retorno asciende a 1,0 hasta 5,0, preferiblemente a 1,4 hasta 2,8. La diferencia entre la presión del fondo de la primera columna y la presión de la parte superior de la segunda columna determina la diferencia de temperaturas impulsora en el evaporador de la primera columna (= condensador de la segunda columna). La presión de trabajo de la segunda columna se ajusta preferiblemente a un valor en el  
25 intervalo de 0,05 a 0,5 MPa(abs) por encima de la presión del fondo de la primera columna, preferiblemente de 0,15 a 0,25 MPa(abs) por encima. Para el caldeo de la segunda columna puede emplearse, p. ej., vapor. Eventualmente, para la mejor regulación del sistema de columnas es conveniente equipar a la primera columna de un evaporador adicional que, p. ej., es hecho funcionar con vapor, y a la segunda columna con un condensador adicional que, en función de la presión de trabajo elegida, puede ser hecho funcionar, p. ej., con un fondo de  
30 refrigeración, agua de refrigeración o aire.

Alternativamente al caldeo de una o de las dos columnas de secado con vapor puede tener lugar una integración de calor con otras corrientes del proceso, por ejemplo los gases de disociación procedentes del reactor. Las integraciones de calor tienen lugar según el estado conocido de la técnica, por ejemplo a través de evaporadores del fondo o pre-calentadores o bien una vaporización previa en la entrada a la columna.

35 En el caso de la realización de la separación de agua como una columna de destilación, la corriente de destilación, en el caso de una realización como dos columnas de destilación, la suma de las dos corrientes de destilado que resultan se obtiene como fracción (VIII). Componentes principales de la fracción (VIII) son metanol y MTBE, el contenido en agua en la fracción (VIII) asciende a menos de 1% en masa, preferiblemente a menos de 0,5% en masa, de manera particularmente preferida a menos de 0,1% en masa. La fracción (VIII) obtenida es devuelta, por  
40 completo o en parte, a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

La corriente del fondo (XLI) de la columna o bien de la segunda columna se compone, en una parte predominante, de agua con trazas de metanol y eventualmente de otros componentes orgánicos. Preferiblemente, el contenido en agua es mayor que 99,9% en masa, preferiblemente es mayor que 99,99% en masa, y de manera particularmente preferida es mayor que 99,999% en masa. Esta corriente puede aprovecharse como agua del proceso, p. ej., en una  
45 de las etapas de extracción presentes en el procedimiento, o puede expulsarse como agua residual, eventualmente después de una purificación adicional.

En el caso del empleo de catalizadores de carácter ácido en la etapa c) del procedimiento, el producto de salida (VI) del reactor puede presentar un valor del pH ácido. Esto puede tener como consecuencia que en las etapas d) y e) del procedimiento subsiguientes, en particular en la zona del fondo de la columna y de las dos columnas en la etapa  
50 d) del procedimiento y en la etapa e) del procedimiento siguiente, no puedan emplearse aceros no aleados de bajo precio, sino que para evitar la corrosión en virtud de las condiciones ácidas deben tener que emplearse aceros altamente aleados de mayor precio. Con el fin de evitar esto, en la etapa d) del procedimiento o en la etapa e) del procedimiento puede aportarse dosificadamente una corriente de lejía. En la etapa d) del procedimiento la aportación dosificada tiene lugar preferiblemente en la corriente (VI), preferiblemente en la columna o bien en la  
55 primera columna, por debajo de la adición de la alimentación. En la etapa e) del procedimiento, la aportación

dosificada de la lejía tiene lugar preferiblemente en la corriente (VII), preferiblemente en la columna o bien en la primera columna por debajo de la adición de la entrada. La lejía es expulsada con la corriente (XLI) de nuevo del procedimiento. Con ello no existe riesgo alguno de que la lejía sea devuelta a la etapa a) del procedimiento y conduzca aquí, eventualmente, a un deterioro del catalizador empleado.

- 5 Como lejías pueden utilizarse lejías acuosas de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo. Preferiblemente, se emplean lejía de sosa y lejía de potasa, en particular lejía de sosa. La concentración de los hidróxidos en la disolución acuosa asciende a 0,5 hasta 30% en masa, en particular a 2 hasta 5% en masa. En el caso de la lejía de sosa, el contenido en hidróxido de sodio se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30% en masa, en particular en el intervalo de 1 a 5% en masa, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 2,5 a 3,5% en masa. La lejía se dosifica de modo que en la corriente del fondo XLI se ajuste preferiblemente un valor del pH mayor que igual a 8, preferiblemente de 8 a 12.

Tratamiento para formar isobuteno muy puro

- 15 Calidades de isobuteno habituales en el comercio están habitualmente prácticamente exentas de metanol. La corriente de isobuteno que resulta durante la separación destilativa de los productos de disociación (VI) contiene todavía metanol. Éste puede separarse según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo mediante extracción. La extracción de metanol a partir del isobuteno puede llevarse a cabo, por ejemplo, con agua o una disolución acuosa como agente de extracción, p. ej., en una columna de extracción.

- 20 Preferiblemente, la extracción se lleva a cabo con agua o una disolución acuosa en una columna de extracción que presenta preferiblemente 4 a 16 pisos de separación teóricos. El agente de extracción recorre la columna de extracción preferiblemente en contracorriente con relación a la corriente a extraer. La extracción se lleva a cabo, preferiblemente, a una temperatura de 15 a 50°C, de preferencia de 25 a 40°C. Por ejemplo, en el caso de utilizar una columna de extracción con más de 6 pisos de separación teóricos, que se hace funcionar a una presión de 0,9 MPa(abs) y una temperatura de 40°C, se obtiene un isobuteno saturado con agua con un contenido en metanol inferior a 10 ppm.

- 25 El extracto acuoso con contenido en metanol obtenido en la extracción puede separarse por destilación en agua y metanol. El agua puede devolverse como agente de extracción a la etapa de extracción. El metanol se devuelve preferiblemente a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 30 La corriente húmeda de isobuteno procedente de la columna de extracción puede tratarse en una o varias otras columnas de destilación mediante la separación de agua y, opcionalmente, de DME para formar isobuteno seco. El isobuteno seco se obtiene en este caso como producto de cola. En el sistema de condensación en la parte superior de la columna se puede retirar después de la separación de fases, agua en forma líquida y DME con cantidades residuales de isobuteno en forma líquida y/o en forma gaseosa. Una columna de destilación empleada preferiblemente para el secado presenta preferiblemente de 30 a 80 pisos de separación teóricos, preferiblemente de 40 a 65 pisos de separación teóricos. La relación de retorno asciende, en función del número de pisos realizado y de la pureza requerida del isobuteno, preferiblemente a menos de 60, de preferencia a menos de 40.

La presión de trabajo de la columna puede ajustarse preferiblemente entre 0,1 y 2,0 MPa(abs). La corriente rica en DME obtenida en la parte superior de la columna puede continuar separándose por destilación, en caso necesario.

- 40 A partir de la corriente VI puede separarse, además, una parte del DME opcionalmente ya durante la destilación en la etapa d), poniendo en funcionamiento el condensador en la columna de destilación o bien la columna de destilación reactiva como condensador parcial. En este caso, la fracción C4 contenida en el producto de cabeza puede condensarse y una parte del dimetiléter gaseoso puede retirarse como corriente de gas de escape.

- 45 De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza una columna para la separación de DME y agua con un decantador para la separación de agua que se encuentra en la corriente lateral de la columna. Mediante la unión del decantador en la corriente lateral de la columna pueden minimizarse las pérdidas de isobuteno. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, también en la solicitud DE 102 38 370. La corriente húmeda de isobuteno procedente de la extracción se alimenta en este caso a una columna, eventualmente después de la separación de agua heterogénea residual, por ejemplo a través de un decantador o dispositivo de coalescencia. En la parte superior de la columna se obtiene DME y en el fondo isobuteno seco. Por debajo y por encima del punto de introducción del precursor se retira en forma líquida una corriente lateral de la columna que es conducida a un decantador. En el decantador, la fase acuosa se separa de la fase orgánica empobrecida en agua. El agua se expulsa y la fase orgánica se devuelve a la columna. La retirada de la corriente

5 hacia el decantador lateral tiene lugar en este caso preferiblemente por debajo de la alimentación a la columna, el retorno de la corriente del decantador a la columna, por debajo del punto de retirada. La columna presenta en este caso preferiblemente un número de pisos de separación de 30 a 80 pisos de separación teóricos, preferiblemente de 40 a 65 pisos de separación teóricos. El isobuteno a purificar se alimenta preferiblemente por encima de los 15 a 30 pisos de separación, en cada caso contados desde arriba. Preferiblemente, dos a cinco pisos de separación por encima del punto de alimentación se retira todo el condensado de este piso de separación y se conduce al decantador. Después de la separación del agua, la fase orgánica se devuelve a la columna uno a dos pisos de separación más abajo.

10 La relación de retorno de la columna asciende, en función del número de pisos realizado y de la pureza requerida del isobuteno, preferiblemente a menor que 60, preferiblemente a menor que 40. La presión de trabajo de la columna se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 2,0 MPa(abs), de manera particularmente preferida entre 1,0 y 1,5 MPa(abs).

El isobuteno obtenido de esta manera puede presentar p. ej., la composición recogida en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición típica de isobuteno habitual en el comercio

15

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

Oxigenatos: por ejemplo DME, dimetoximetano

20 Los butenos lineales (1-buteno, 2-butenos) contenidos en el isobuteno no son separables de éste de forma técnicamente conveniente. La formación de los butenos lineales tiene lugar, entre otros, a partir de la disociación de 2-metoxibutano que puede estar contenido en MTBE. Por lo tanto, mediante una separación completa de 2-metoxibutano antes de la disociación se puede evitar la formación de los butenos lineales. Con el fin de delimitar los costes de destilación puede ser, sin embargo, ventajoso admitir una pequeña concentración de 2-metoxibutano. Esto es particularmente posible cuando en la etapa c) del procedimiento se emplea un catalizador que descompone el MTBE más rápidamente que 2-metoxibutano.

25 En función de los requisitos de pureza se pueden alcanzar, sin embargo, en caso de necesidad, también concentraciones menores de los componentes secundarios.

30 Durante el tratamiento de los hidrocarburos C4 separados de la etapa a) y en la purificación de la fracción (XVII) mediante extracción con agua o disoluciones acuosas resultan mezclas de metanol-agua que son separadas en agua y metanol preferiblemente mediante destilación. Preferiblemente, estas dos destilaciones se realizan conjuntamente como una destilación. Si en el proceso resultan otras corrientes de agua-metanol, puede ser ventajoso recoger éstas asimismo en esta separación. Por ejemplo, es posible combinar la separación de agua de manera correspondiente a la etapa e) con estas destilaciones de agua-metanol. Particularmente preferida es en este caso la combinación con la columna que es hecha funcionar a una presión elevada en la realización como conexión de dos presiones.

35 El isobuteno preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, p. ej., para la preparación de diisobuteno, oligómeros de isobuteno, poliisobutileno, caucho de butilo, compuestos aromáticos de t-butilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, cloruro de metalilo o sulfonatos de metalilo. En particular, puede ser ventajoso emplear tanto el metanol obtenido en la disociación como también el isobuteno para la preparación de metacrilato de metilo. Un procedimiento de este tipo para la preparación de metacrilato de metilo se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 254 887, al que se remite expresamente.

Con ayuda de las Figuras 1 a 12 se describe con mayor detalle la invención y algunas formas de realización de las distintas etapas del procedimiento, sin limitar la invención a ellas.

La Figura 1 representa el procedimiento con sus distintas etapas de procedimiento, las Figuras 2 a 12 representan formas de realización de las distintas etapas del procedimiento.

5 La Figura 1 muestra las distintas etapas del procedimiento con las corrientes de sustancias correspondientes. A la etapa [a] del procedimiento se le aportan los hidrocarburos C4 (II) con contenido en isobuteno, una corriente (IX) con contenido en metanol y la fracción (VIII) con contenido en metanol. En las corrientes (VIII) y (IX) está contenido el metanol (III) que se hace reaccionar con el isobuteno (I) procedente de la corriente (II) para dar la mezcla de reacción (IV) con contenido en MTBE y TBA. La corriente (IX) puede contener, por ejemplo, metanol de reciente  
10 aportación, es decir, no recuperado en el proceso de acuerdo con la invención, o metanol que fue recuperado durante la extracción de corrientes C4 con contenido en metanol con agua y subsiguiente separación de metanol/agua.

A partir de la mezcla de reacción (IV), en [b] se separa la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA. Como segunda corriente resulta en este caso una corriente de hidrocarburos C4 (X) que contiene todavía porciones de metanol.

15 La fracción (V) se disocia en [c] en los productos de disociación (VI), de los que en [d] se separa una fracción (VII) que contiene más de 50% en masa de la cantidad de metanol, TBA y agua contenida en los productos de disociación (VI). Junto a ello resulta una corriente de isobuteno (XVII) con contenido en metanol y, eventualmente, una corriente (XL) con contenido en MTBE y metanol.

En [e] se separa finalmente agua (XLI) de la fracción (VII), y la corriente (VIII) remanente se devuelve a [a].

20 En la Figura 2 se representa una forma de realización preferida de la etapa [a] del procedimiento. Los hidrocarburos C4 (II) con contenido en isobuteno se mezclan junto con las corrientes (VIII) y (IX) con contenido en metanol y se conducen a un primer reactor (R11). El reactor (R11) es hecho funcionar como reactor de lecho fijo adiabático con retorno, los otros reactores (R12, R13) siguientes son hechos funcionar en un proceso continuo. Delante de los reactores R12 / R13 se regula en cada caso por separado la temperatura. A partir del reactor (R13) se obtiene la  
25 mezcla de reacción (IV).

La Figura 3 muestra una forma de realización [b1] de la etapa [b] del procedimiento. La mezcla de reacción (IV) se separa en la columna T-21 en la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA, que es retirada como extracción lateral, una fracción de la parte superior de hidrocarburos C4 (X) con contenido en metanol y una fracción del fondo (XV) enriquecida en C8. Esta realización de la columna T-21 corresponde a la forma de realización AFF1 previamente  
30 descrita.

Adicionalmente se representa un tratamiento preferido de la fracción de la parte superior (X). A partir de los hidrocarburos C4 (X) con contenido en metanol, el metanol se separa por lavado en una columna de extracción (E-21) en contracorriente con agua (XI). La mezcla de agua / metanol (XII) se separa en la columna T-24 por destilación en el producto de cola agua (XI), que es devuelto a la extracción, y en el producto de cabeza metanol (XIV). La  
35 corriente (XIV) se emplea preferiblemente como corriente parcial de la corriente (IX) en la etapa [a].

La Figura 4 muestra una forma de realización [b2] de la etapa [b] del procedimiento. La mezcla de reacción (IV) se separa en la columna T-21 en una fracción del fondo (XVI) con contenido en MTBE, 2-metoxibutano, C8 y TBA y en una fracción de la parte superior con contenido en metanol de hidrocarburos C4 (X).

La columna T-21 se hace funcionar en esta forma de realización preferiblemente como columna de destilación reactiva. La realización de la columna T-21 como columna de destilación reactiva corresponde a la forma de  
40 realización AFF2 previamente descrita.

La fracción de cola (XVI) se continúa separando en otra columna de destilación T-23. Como producto de cabeza se obtiene la fracción (V), con contenido en MTBE y TBA, como producto de cola (XV) se separan, al menos en parte, hidrocarburos C8 y 2-metoxibutano. En virtud de la difícil misión de separación de MTBE/2-metoxibutano, por norma general está contenido todavía también MTBE. Preferiblemente, la columna T-23 se hace funcionar a una presión tan elevada que la fracción (V) en la parte superior de la columna es retirada en forma gaseosa y puede ser  
45 conducida, eventualmente después de un calentamiento adicional, directamente a la reacción de disociación. La purificación del MTBE en la columna T-23 corresponde a la forma de realización AFF3 previamente descrita. Se indica en este caso además la opción de agregar adicionalmente agua a la corriente (V) con el fin de moderar el

catalizador. El tratamiento de la fracción de la parte superior (X) tiene lugar análogamente a la forma de realización [b1].

5 La Figura 5 muestra una forma de realización [b3] de la etapa [b] del procedimiento. La mezcla de reacción (IV) se separa en la columna T-21 en una fracción del fondo (XVI) con contenido en MTBE, 2-metoxibutano, C8 y TBA y en una fracción de la parte superior con contenido en metanol de hidrocarburos C4 (X). La columna T-21 se hace funcionar en esta forma de realización preferiblemente como columna de destilación reactiva. La realización de la columna T-21 como columna de destilación reactiva corresponde de nuevo a la forma de realización AFF2 previamente descrita.

10 A partir de la fracción (XVI) se separan en la columna T-22, a través de la parte superior, compuestos de punto de ebullición bajo y medio (L), por ejemplo cantidades residuales de hidrocarburos C4 e hidrocarburos C5. Así, por ejemplo, pueden separarse todos los componentes con un punto de ebullición inferior a 50°C a 0,1 MPa(abs) a través del destilado. La purificación del MTBE en la columna T-22 corresponde a la forma de realización AFF4 previamente descrita. El producto de cola (XVIII) se separa entonces en la columna T-23 en la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA, obtenida en la parte superior, y el producto de cola (XV) que presenta una composición análoga a la de [b2]. La purificación del MTBE en la columna T-23 corresponde de nuevo a la forma de realización AFF3 previamente descrita. También en este caso se apunta además a la opción de agregar adicionalmente agua a la corriente (V), con el fin de moderar el catalizador.

El tratamiento de la fracción de la parte superior (X) tiene lugar análogamente a la forma de realización [b1].

20 La ventaja de esta forma de realización [b3] estriba en que restos de hidrocarburos C4 contenidos en (XVI) y también componentes de punto de ebullición medio pueden ser separados de una manera sencilla. Así, no acceden ni al reactor de disociación de MTBE ni a la fracción de la parte superior (X).

25 La Figura 6 muestra una forma de realización [b4] de la etapa [b] del procedimiento. La mezcla de reacción (IV) se separa en la columna T-21 en la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA que se retira como extracción lateral, y en una fracción de cola (XV) enriquecida en C8. Como fracción de cabeza (XIX) se obtiene una mezcla a base de hidrocarburos C4, metanol y eventualmente MTBE. Esta mezcla se aporta a un reactor R-21, en el que cantidades residuales de isobuteno que no han reaccionado continúan reaccionando para formar MTBE. Al reactor se le puede agregar adicionalmente una corriente (XX) con contenido en metanol. El producto de salida del reactor (XXI) se separa a continuación en una columna T-25 en una fracción de C4 (X) con contenido en metanol y en una fracción del fondo (XXII) con contenido en MTBE. Esta fracción es utilizada por separado o puede ser devuelta, por completo o en parte, a la etapa [a] del procedimiento. El tratamiento de la fracción de la parte superior (X) tiene lugar de nuevo análogamente a la forma de realización [b1]. En esta forma de realización, puede ser ventajoso realizar la columna T-25 como destilación reactiva.

35 La ventaja de esta forma de realización estriba en que la conversión de isobuteno en la etapa [a] del procedimiento puede ser menor, con lo cual también se forma menos 2-metoxibutano. Con ello, puede renunciarse por completo eventualmente a una columna T-23, tal como se utiliza en las formas de realización [b2] y [b3] o la columna puede ser dimensionada claramente con un menor tamaño.

La Figura 7 muestra una forma de realización [b5] de la etapa [b] del procedimiento. Aquí tiene lugar una purificación hasta obtener 1-buteno muy puro, con la particularidad de que en la purificación de 1-buteno se hacen reaccionar todavía cantidades residuales de isobuteno para dar MTBE.

40 La mezcla de reacción (IV) se separa en la columna T-21 en la fracción (V) con contenido en MTBE y TBA, que es retirada como extracción lateral, y en una fracción del fondo (XV) enriquecida en C8. Como fracción de la parte superior (XXIII) se retira una fracción C4 (XXIII) con contenido en metanol que contiene todavía cantidades residuales de isobuteno. El metanol es separado por lavado de la corriente (XXIII) con agua (XXXIV) en una columna de extracción E-21. Cantidades de 1,3-butadieno contenidas todavía en la corriente (XXIV) resultante se hacen reaccionar en una hidrogenación selectiva SHP con hidrógeno para formar n-butenos, el producto de salida de la hidrogenación (XXV) se conduce a la columna T-27. En la columna T-27 tiene lugar la primera separación de los hidrocarburos C4. Como producto de cabeza (XXVII) se obtienen 1-buteno, los restos de isobuteno, isobutano y compuestos de bajo punto de ebullición contenidos, ante todo DME de la síntesis de MTBE. n-butano, 2-butenos y eventualmente cantidades residuales de 1-buteno se retiran en el fondo de la columna como corriente (XXVI). Se separa agua que eventualmente resulta de forma heterogénea en la corriente de la parte superior (XXVII). El destilado se aporta a una etapa de reacción R-22 en la que se hace reaccionar el isobuteno con metanol (XXVIII). El

catalizador y las condiciones de reacción corresponden en este caso a los de la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

5 La mezcla (XXIX) obtenida de la reacción se separa en la columna T-28 en hidrocarburos C4 (XXX) con contenido en metanol y en una fracción del fondo (XXXI) con contenido en MTBE. La fracción de MTBE contiene preferiblemente todavía metanol y se devuelve a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención como corriente parcial de (IX).

10 A partir de la corriente (XXX) se separa por lavado en la extracción E-22 metanol con agua (XXXIV). Las corrientes de agua / metanol (XXXIII) y (XXXII) de las dos extracciones se separan en una columna T-26 común en agua (XXXIV) y metanol (XXXV). La corriente (XXXV) se devuelve preferiblemente como corriente parcial de (IX) a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

15 La corriente (XXXVI) saturada con agua se destila en una destilación T-29 subsiguiente para formar 1-buteno muy puro (XXXVIII). Éste precipita como producto de cola de la columna. En la parte superior de la columna se obtienen isobutano y compuestos de punto de ebullición bajo tales como DME (XXXVII). Para la separación del agua es conveniente dotar a la columna T-29 de un decantador en la parte superior en el que el agua se separe como segunda fase y pueda ser expulsada.

20 La Figura 8 muestra una forma de realización [d1] de la etapa [d] del procedimiento. La separación de los productos de disociación (VI) parcialmente condensados preferiblemente mediante la integración de calor con otras corrientes del proceso tiene lugar en una única columna de destilación T-41, obteniéndose en el fondo la fracción (VII) que presenta como componentes principales metanol y MTBE que no ha reaccionado. El producto de cabeza (XVII) se compone de isobuteno, metanol y compuestos de bajo punto de ebullición tales como DME. Compuestos de punto de ebullición medio tales como hidrocarburos C5, isopreno y dimetoximetano se obtienen preferiblemente con el producto de cola. La separación de isobuteno en la columna T-41 corresponde a la forma de realización AFF5 previamente descrita.

25 La Figura 9 muestra una forma de realización [d2] de la etapa [d] del procedimiento. La separación de los productos de disociación (VI) tiene lugar aquí en dos etapas de destilación. Esto corresponde a la forma de realización AFF6 previamente descrita. El producto de cabeza de la columna T-42 (XVII) se compone de isobuteno, metanol y compuestos de bajo punto de ebullición tales como DME. Compuestos de punto de ebullición medio tales como hidrocarburos C5, isopreno y dimetoximetano se obtienen preferiblemente con el producto de cola. La corriente de la parte inferior de la columna T-42 (XXXIX) se conduce a una segunda columna T-43. En la parte superior de la columna se retira un azeótropo a base de metanol y MTBE (XL). Como corriente del fondo se obtiene la fracción (VII) que contiene metanol, TBA y agua, pero está prácticamente exenta de MTBE.

30 El azeótropo de MTBE / metanol (XL) puede devolverse, por completo o en parte, al proceso. Se prefiere un retorno a la etapa a) o b) del procedimiento. Se prefiere particularmente un retorno a una de las columnas T-21, T-22 o T-23 de las formas de realización [b1], [b2], [b3] o [b4] preferidas o un retorno al reactor R-21 de la forma de realización [b4].

35 La Figura 10 muestra una forma de realización [e1] de la etapa [e] del procedimiento. La separación de agua a partir de la fracción (VII) tiene lugar en sólo una columna de destilación T-51. En este caso, el agua se obtiene como producto de cola (XLI) y la fracción empobrecida en agua (VIII), como producto de cabeza. La separación de agua en la columna T-51 corresponde a la forma de realización AFF7 previamente descrita.

40 La Figura 11 muestra una forma de realización [e2] de la etapa [e] del procedimiento. La separación de agua a partir de la fracción (VII) tiene lugar en dos columnas de destilación que son hechas funcionar en una conexión de dos presiones. Esto corresponde a la forma de realización AFF8 previamente descrita. En la primera columna T-52, que es hecha funcionar bajo una presión baja, se obtiene como producto de cabeza la primera corriente parcial de la fracción (VIII). La corriente del fondo (XLII), que contiene principalmente metanol y agua, se continúa purificando en una segunda columna que es hecha funcionar a presión elevada. En este caso, en la parte superior se obtiene la segunda corriente parcial de la fracción (VIII) en el fondo precipita agua (XLI). El caldeo de la columna T-52 tiene lugar preferiblemente con los vapores de la columna T-53.

45 La realización de la etapa e) del procedimiento en forma de una conexión de dos presiones de dos columnas ofrece la ventaja de que, por norma general, se requiere claramente menos energía que la separación en sólo una columna. Particularmente preferida es una variante en la que la alimentación de al menos una de las columnas es ampliamente evaporada aprovechando una parte del calor de condensación del gas de disociación de la etapa c).

50

La Figura 12 muestra una forma de realización típica para el tratamiento ulterior de la corriente de isobuteno (XVII) con contenido en metanol obtenida en la etapa [d].

A partir de la corriente (XVII), en una extracción E-71, se separa metanol por lavado con agua (XLIII). El agua cargada con metanol (XLIV) se separa en la columna T-72 en una corriente (XLVI) con contenido en metanol y agua (XLIII) que es conducida de nuevo a la extracción. La corriente (XLVI) se devuelve preferiblemente como corriente parcial de (IX) a la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención.

La corriente de isobuteno (XLV) saturada con agua que contiene todavía DME se continúa purificando a continuación en la columna T-73. En la parte superior de la columna se obtiene una corriente (XLVII) con contenido en DME que, normalmente, contiene todavía isobuteno. Para la separación del agua es conveniente equipar la columna T-29 con un decantador en la parte superior en el que el agua se separe como segunda fase y pueda ser expulsada. En el fondo de la columna se obtiene isobuteno (XLIX).

Dado que la corriente de la parte superior de la columna T-73 contiene a menudo todavía cantidades considerables de isobuteno, puede ser conveniente purificarla en una columna adicional (no representada). En esta columna se obtiene en la parte superior una corriente de DME empobrecida en isobuteno, en el fondo, una corriente enriquecida en isobuteno. Esta corriente del fondo se devuelve preferiblemente a la columna T-73.

El modo de proceder realizado en el procedimiento de acuerdo con la invención para la síntesis y disociación de MTBE puede también transferirse al empleo de otros alcoholes. Esto concierne, ante todo, a la síntesis y disociación de etil-terc.-butiléter (empleo de etanol como alcohol), n-propil-terc.-butiléter (empleo de n-propanol como alcohol), n-butil-terc.-butiléter (empleo de n-butanol como alcohol) e iso-butil-terc.-butiléter (empleo de iso-butanol como alcohol). En el caso de todos estos alcoholes se añade, además, que a partir de ellos, en la disociación mediante desdoblamiento de agua, se pueden formar olefinas, con lo cual tiene lugar una incorporación adicional de agua en el proceso.

#### Ejemplos

Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención.

#### Ejemplo 1:

A una mezcla a base de refinado I preparado de forma sintética y metanol se le aportaron dosificadamente distintas cantidades de agua. La mezcla se introdujo luego en un reactor de laboratorio. En el caso del reactor se trataba de un reactor de tubos (longitud 1000 mm, diámetro interno 21 mm) con envolvente de refrigeración, a través de la cual fluía un aceite portador de calor (Mariotherm SH de Sasol Olefins & Surfactans GmbH).

Como catalizador se utilizó un intercambiador de iones de carácter ácido - Amberlyst® 15 (Rohm & Haas) -. El catalizador utilizado se componía de gránulos con un diámetro medio de 0,6 - 0,85 mm, con una superficie de 45 m<sup>2</sup>/g y un peso a granel de 770 g/l. La capacidad del ácido del catalizador, referido al catalizador húmedo, ascendía a 1,7 eq/ml.

La mezcla de precursores se calentó previamente en un intercambiador de calor hasta 36°C antes de la entrada en el reactor, la temperatura de la envolvente se ajustó en todos los ensayos asimismo a 38°C (temperatura del Marlotherm en la alimentación de la envolvente del reactor). La presión se ajustó a través de un control de la presión en el extremo del reactor a 1,2 MPa(abs) constantes. La alimentación se reguló a 510 g/h, lo cual corresponde, a una cantidad de catalizador de 273,5 ml, a un valor LHSV de 3,12 h<sup>-1</sup>. La mezcla de precursores que penetra en el reactor y la mezcla de producto que abandona el reactor se analizaron por cromatografía de gases.

Tabla 4: Análisis de la alimentación al reactor, producto de salida del reactor y conversión de isobuteno para el Ejemplo 1.

	Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3	
	Precursor	Producto	Precursor	Producto	Precursor	Producto
Isobuteno [%M]	13,85	0,95	14,31	2,36	13,77	9,13
Metanol [%M]	13,57	6,25	13,61	7,08	13,23	11,47
MTBE [%M]	0,00	20,04	0,00	17,75	0,00	5,66
TBA [%M]	0,00	0,02	0,00	0,26	0,00	1,40
Butano [%M]	12,23	12,15	12,30	12,32	12,21	12,20
1-buteno [%M]	36,56	36,53	36,20	36,59	37,14	36,93
2-butenos [%M]	23,17	23,37	22,92	23,10	22,39	22,35
Agua [%M]	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,11</b>	<b>0,05</b>	<b>0,65</b>	<b>0,28</b>
Resto [%M]	0,60	0,67	0,55	0,49	0,61	0,58
Conversión de isobuteno [%]		<b>93,12</b>		<b>83,50</b>		<b>33,69</b>

En la Tabla 4 se recogen los análisis para la alimentación al reactor, el producto de salida del reactor así como la conversión calculada de isobuteno. En el Ensayo 1 no se aportó por mezcladura agua adicional a la mezcla a base de refinado I preparado de forma sintética y metanol, el contenido en agua de aprox. 200 ppm resulta del agua originalmente contenida en metanol y en el refinado.

Se puede reconocer que con un contenido creciente de agua, la conversión de isobuteno descendiendo claramente, en el Ensayo 1 la conversión asciende a aprox. 93,1%, en el Ensayo 2 a aprox. 1100 ppm de agua, en el precursor ya sólo a 83,5% y finalmente en el Ensayo 3 a aprox. 6500 ppm de agua, en la alimentación al reactor ya sólo a aprox. 33,7%. Al mismo tiempo, la formación de TBA aumenta con el contenido creciente en agua, en el Ensayo 3 se midió en el producto de salida del reactor ya por encima de un % en masa de TBA.

Explicaciones para los Ejemplos 2 y 3:

En los Ejemplos 2 y 3 siguientes, se llevaron a cabo cálculos con el programa de simulación estacionario ASPEN Plus (Versión 2006.5 de la razón social Aspen Tech), que reproducen los efectos de la expulsión del agua sobre el proceso global.

Con el fin de crear datos transparentes y reproducibles, se emplearon únicamente datos de sustancias generalmente accesibles. Mediante esta simplificación resulta fácilmente posible para el experto en la materia comprender los cálculos. En los Ejemplos se utilizó el método Property "UNIFAC-DMD" (véase J. Gmehling, J. Li y M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993), págs. 178 - 193).

Para la modelación de los reactores R11, R12 y R13, de la destilación reactiva en la columna T-21 en la síntesis de MTBE, así como del reactor de disociación en la disociación de MTBE se utilizaron en los cálculos modelos de reactor cinéticos que se basan en amplios datos de medición experimentales con los respectivos catalizadores. Por lo tanto, en los Ejemplos se mencionan en cada caso también las temperaturas de reacción que se adoptaron en la modelación del reactor. Dado que también en cada caso se menciona la composición de las corrientes entrantes y salientes de las etapas de reacción, resulta posible para el experto en la materia mediante el reajuste de los reactores con conversiones fijas predeterminadas, repasar el Ejemplo sin mencionar las proporciones exactas para la cinética.

Ejemplo 2: (de acuerdo con la invención)

El Ejemplo 2 corresponde al procedimiento representado en la Figura 1, adoptándose para la reacción del isobuteno una variante [a1] conforme a la Figura 1, para la destilación de MTBE una variante [b3] conforme a la Figura 5, para la purificación de los productos de disociación una variante [d1] conforme a la Figura 8 y, finalmente, para el secado, una variante [e1] conforme a la Figura 10.

Como alimentación a la instalación conforme a la Figura 1 o bien 2, se adopta una corriente de hidrocarburos C4 (II) de 10000 kg/h con la composición indicada en la Tabla 5 (refinado I típico, compárese con la Tabla 1). Las composiciones del metanol reciente aportado así como del procedente de la etapa [e] del procedimiento de la corriente de retorno (VIII) se representan asimismo en la Tabla 5. La cantidad de metanol reciente se ajustó de manera que resulta una relación molar de metanol a isobuteno en la alimentación al primer reactor de 1,14.

**Tabla 5:** Composición de la corriente de entrada (II), del metanol de reciente aportación (IX) y de la corriente de retorno (VIII) para el Ejemplo 2.

	Refinado I (II)	Metanol reciente (IX)	Corriente de retorno (VIII)
Corriente másica [kg/h]	10000,0	502,8	2109,4
Partes en masa [kg/kg]			
Dimetiléter			0,000025
Isobutano	0,025000		
Isobuteno	0,350000		0,000203
1-buteno	0,340000		
1,3-butadieno	0,001500		
n-butano	0,080000		
2-butenos	0,202850		0,000001
Hidrocarburos C5	0,000150		0,001300
MTBE			0,147283
2-metoxibutano			0,004743
Metanol		0,997500	0,841886
Terc.-butanol			0,001342
Agua	0,000500	0,000250	0,000800
Diisobuteno			0,002416

- 5 La corriente de hidrocarburos C4 (II), el metanol de reciente aportación (IX) y la corriente de retorno (VIII) con contenido en metanol se mezclan y se aportan en la variante [a1] conforme a la Figura 2 a los reactores R-11, R-12 y R-13.

10 La reacción del isobuteno contenido en la corriente (II) tiene lugar en tres reactores de lecho fijo adiabáticos conectados en serie, estando realizado el primer reactor como reactor de circulación, tal como se representa en la Figura 2. Se adopta una carga de los reactores con Amberlyst® 15 (Rohm & Haas). El reactor R-11 se modela con un volumen de 18 m<sup>3</sup>, el R-12 con 10 m<sup>3</sup> y el R-13 con 5 m<sup>3</sup>. La temperatura de entrada en el reactor R-11 asciende a 40°C, la corriente de circulación adoptada, a 28300 kg/h. La temperatura de entrada en reactor R-12 asciende a 40°C, y la temperatura de entrada en el reactor R-13, a 35°C. Bajo estas condiciones resulta una conversión de isobuteno a lo largo de los tres reactores de aprox. 97,8%. Como reacción secundaria se tienen en cuenta en el modelo cinético utilizado la formación de TBA a partir de isobuteno y agua, la dimerización de isobuteno para dar diisobuteno, la reacción de metanol para dar DME y agua, así como la formación de 2-metoxibutano a partir de n-butenos. Con ello, resulta para el producto de salida del reactor (IV) la composición recogida en la Tabla 6 (alimentación a la columna T-21).

20

25

## ES 2 552 154 T3

Tabla 6: Composición de la corriente de alimentación (IV), del destilado y del producto de cola (XVI) de la columna T-21 para el Ejemplo 2.

	Alimentación T-21 (IV)	Destilado T-21 (X)	Producto de cola T-21 (XVI)
Corriente másica [kg/h]	12612,2	6714,1	5898,1
Partes en masa [kg/kg]			
Dimetiléter	0,000394	0,000888	
Isobutano	0,019822	0,037235	
Isobuteno	0,006077	0,000169	0,000001
1-buteno	0,269581	0,506313	0,000099
1,3-butadieno	0,001189	0,002233	0,000001
n-butano	0,063431	0,119125	0,000032
2-butenos	0,160274	0,299307	0,000844
Hidrocarburos C5	0,000336		0,000719
MTBE	0,447633		0,976586
2-metoxibutano	0,001678		0,005414
Metanol	0,025947	0,034285	0,008509
Terc.-butanol	0,002298		0,005518
Agua	0,000278	0,000445	0,000007
Diisobuteno	0,001061		0,002269

- 5 Para la destilación de MTBE se adopta la variante [b3] conforme a la Figura 5. Según ello, el producto de salida del reactor (IV) es aportado a la columna T-21. La columna está realizada como destilación reactiva. La columna tiene, incluida la zona de catalizador, 75 pisos teóricos, la zona del catalizador está dispuesta en el piso 15 al piso 50 y la alimentación tiene lugar por encima del piso 60, contado desde arriba. El volumen del catalizador asciende a 0,2 m<sup>3</sup> por piso, adoptando un empaquetamiento KataMax® (Koch-Glitsch) cargado con Amberlyst® 15 (Rohm & Haas). La columna se hace funcionar a una relación de retorno de 0,9 y a una presión de 0,6 MPa(abs). La temperatura de la parte superior asciende a 51,4°C, la temperatura del fondo asciende a 120,9°C. La conversión en isobuteno en la columna de destilación reactiva asciende bajo estas condiciones marginales a 98%.
- 10 El producto de cola (XVI) se compone predominantemente de MTBE (aprox. 98% en masa) y satisface especificaciones habituales en el comercio para el combustible MTBE. En particular, el contenido en TBA es menor que 1% en masa, véase la Tabla 6. El destilado (X) se compone predominantemente de hidrocarburos C4, así como de metanol, DME formado en la síntesis de MTBE, así como agua. Mediante una extracción con agua se puede separar el metanol tal como se representa en la Figura 5. Los hidrocarburos C4 (XIII) exentos de metanol, obtenidos
- 15 de la extracción, pueden elaborarse según procedimientos conocidos para formar 1-buteno muy puro. A este respecto, es importante que el contenido en isobuteno, referido al contenido en 1-buteno en la corriente (X) sea menor que 350 ppm. Con ello, después de la separación o bien reacción de butadieno en una hidrogenación selectiva, puede obtenerse mediante un procedimiento puramente destilativo, un 1-buteno muy puro que satisface la especificación de isobuteno habitual en el comercio (p. ej., < 2000 ppm de isobuteno en 1-buteno).
- 20 Tabla 7: Composición del destilado (L) y del producto de cola (XVIII) de la columna T- 22, así como del producto de cola (XV) de la columna T-23 para el Ejemplo 2.

	Destilado T-22 (L)	Producto de cola T-22 (XVIII)	Destilado T-23 (V)	Producto de cola T-23 (XV)
Corriente másica [kg/h]	6,7	5891,4	5747,4	143,9
Partes en masa [kg/kg]				
Dimetiléter				
Isobutano	0,000158			
Isobuteno	0,001252			
1-buteno	0,086129	0,000001	0,000001	
1,3-butadieno	0,000712			
n-butano	0,028309			
2-butenos	0,677852	0,000071	0,000073	
Hidrocarburos C5	0,036666	0,000678	0,000695	
MTBE	0,100000	0,977588	0,982811	0,769032
2-metoxibutano	0,000020	0,005420	0,002100	0,137986
Metanol	0,067130	0,008442	0,008653	

## ES 2 552 154 T3

Terc.-butanol		0,005525	0,005662	0,000023
Agua	0,001771	0,000005	0,000005	
Diisobuteno		0,002271		0,092959

5 La corriente de MTBE (XVI) contiene en total todavía aprox. 1700 ppm de hidrocarburos C4 y C5. A partir de esta corriente se separan en la columna T-22 estos hidrocarburos C4 y C5, a excepción de un contenido residual de 750 ppm en masa. La columna tiene 52 pisos teóricos y es hecha funcionar a una relación de retorno de 212 y una presión 4,5 MPa (abs). La alimentación (XVI) tiene lugar por encima del piso 22, contado desde arriba. La temperatura de la parte superior asciende a 48,1°C, la temperatura del fondo asciende a 107,3°C. El destilado de esta columna (L) tiene un contenido residual de 10% en masa de MTBE. Mediante el aumento de la relación de retorno y/o del número de pisos de separación se podría continuar reduciendo el contenido en MTBE. La Tabla 7 muestra la composición de la corriente de destilado (L) y de la corriente del fondo (XVIII) de la columna T-22.

10 La corriente de MTBE (XVIII), amplísimamente liberada de compuestos de bajo punto de ebullición, es aportada a la columna T-23 en la que se separan principalmente diisobuteno y 2-metoxibutano a través del fondo (XV). La columna tiene 95 pisos teóricos y es hecha funcionar a una relación de retorno de 5,9 y una presión de 0,95 MPa (abs). La adición de corriente (XVIII) tiene lugar por encima del piso 28, contado desde arriba. La temperatura de la parte superior asciende a 144,1°C, la temperatura del fondo asciende a 149,16°C. Como producto de cabeza (V) se obtiene una fracción gaseosa que contiene más de 98% en masa de MTBE. El contenido en 2-metoxibutano en el  
15 destilado se ajustó a 2100 ppm en masa (véase la Tabla 7). Mediante el aumento de la relación de retorno y/o del rendimiento de separación se podría reducir el contenido en MTBE en el producto de cola (XV). Mediante el modo de funcionamiento de la columna a presión elevada se destila casi todo el TBA presente en la alimentación en el producto de cabeza (V).

20 La fracción de MTBE (V) se aporta, después de un calentamiento ulterior hasta la temperatura de reacción, conforme a la Figura 1 al reactor de disociación en la etapa [c] del procedimiento. El reactor de disociación se modela con un volumen del reactor de 5,5 m<sup>3</sup>, adoptando una carga con un catalizador que se compone formalmente de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio, y cuya preparación se describe en la patente DE 102006040432.7.

25 El reactor es hecho funcionar a 298°C y 0,75 MPa(abs). En estas condiciones de reacción resulta una conversión de MTBE de aprox. 94%, la conversión de 2-metoxibutano asciende a aprox. 17%. En virtud de la limitación de la proporción de 2-metoxibutano a 2100 ppm en masa en la alimentación al reactor, a pesar de la disociación de 2-metoxibutano en 2-buteno no pelagra una especificación habitual en el comercio para butenos lineales en el producto de isobuteno. El producto de salida del reactor contiene agua, aprox. 6000 ppm, que resulta mediante la unión de DME y la disociación de TBA. La composición del producto de salida del reactor (IV) lo muestra la Tabla 8.

30

35

40

Tabla 8: Composición del producto (VI) del reactor de disociación, de la corriente de destilado (XVII) y de la corriente del fondo (VII) de la columna T-41, así como del producto de cola (XLI) de la columna T-51 para el Ejemplo 2.

	Producto del reactor de disociación (VI)	Destilado T-41 (XVII)	Producto de cola T-41 (VII)	Producto de cola T-51 (XLI)
Corriente másica [kg/h]	5747,4	3610,3	2137,1	27,7
Partes en masa [kg/kg]				
Dimetiléter	0,011201	0,017817	0,000025	
Isobutano				
Isobuteno	0,594182	0,945788	0,000200	
1-buteno	0,000001	0,000001		
1,3-butadieno				
n-butano				
2-butenos	0,000301	0,000479	0,000001	
Hidrocarburos C5	0,000695	0,000347	0,001283	
MTBE	0,054055		0,145371	
2-metoxibutano	0,001741		0,004682	
Metanol	0,330802	0,034738	0,830956	0,000005
Terc.-butanol	0,000493		0,001325	
Agua	0,005642	0,000829	0,013773	0,999995
Diisobuteno	0,000887		0,002385	

5 Para la purificación de los productos de disociación se adopta la variante [d1] conforme a la Figura 8. Según ella, el producto de salida del reactor (IV) se condensa en parte y se aporta en dos fases a la columna T-41. La columna tiene 42 pisos teóricos y es hecha funcionar a una relación de retorno de 0,3 y a una presión de 0,65 MPa(abs). La adición de la corriente de alimentación (VI) tiene lugar por encima del piso 28, contado desde arriba. La temperatura de la parte superior asciende a 50,8°C, la temperatura del fondo asciende a 117,0°C. El producto de cola se compone predominantemente de MTBE que no ha reaccionado (aprox. 15% en masa) y metanol (aprox. 83% en masa) así como de la parte predominante de la cantidad de agua contenida en la corriente de alimentación (aprox. 1,4% en masa), véase la Tabla 8.

10 El producto de cabeza (XVII) es isobuteno con una pureza mayor que 94% en masa de isobuteno. Los límites exigidos en una especificación típica de isobutenos para butenos lineales (< 1000 ppm en masa) e hidrocarburos C5 (< 1000 ppm en masa) se mantienen con seguridad, véase también la Tabla 3. Tal como se representa en la Figura 12, mediante una extracción con agua se puede separar, en caso necesario, el metanol. El agua residual y el dimetiléter pueden separarse mediante una subsiguiente destilación, y el isobuteno (XLIX) puede concentrarse hasta una pureza mayor que 99,9% en masa.

15 Para el secado de la corriente (VII) se adopta la variante [e1] conforme a la Figura 10. Según ella, la corriente del fondo (VII) es aportada a la columna T-41 y la columna T-51. La columna tiene 32 pisos teóricos y es hecha funcionar a una relación de retorno de 0,7 y a una presión de 0,11 MPa(abs). La adición de la corriente de alimentación (VII) tiene lugar por encima del piso 14, contado desde arriba. La temperatura de la parte superior asciende a 61,7°C, la temperatura del fondo asciende a 102,3°C.

20 El agua es separada de la corriente de destilación, a excepción de un contenido residual de 800 ppm (véase la corriente (VIII) en la Tabla 5) y el destilado es devuelto a la etapa a) del procedimiento. La corriente del fondo de la columna se compone prácticamente de agua pura con un contenido residual de 5 ppm de metanol.

Ejemplo 3: (no de acuerdo con la invención)

25 El Ejemplo 3 sirve como ejemplo comparativo y no contiene al procedimiento de acuerdo con la invención. Según el mismo se considera un procedimiento según la Figura 1, en donde, no obstante, se suprime la etapa [e] del procedimiento, es decir, el secado de la corriente de retorno (VII) y la correspondiente separación de agua. La reacción del isobuteno tiene lugar análogamente al Ejemplo 2 según una variante [a1] conforme a la Figura 2, la destilación de MTBE según una variante [b3] conforme a la Figura 5 y la purificación de los productos de disociación según una variante [d1] conforme a la Figura 8. La corriente (VII) de la etapa [d] del procedimiento se devuelve en el

30 Ejemplo 3 a la etapa [a] del procedimiento.

Como alimentación a la instalación se adopta, análogamente al Ejemplo 2, una corriente (II) de 10.000 kg/h. Las composiciones de la corriente (II), del metanol reciente aportado así como de la corriente de retorno (VII) procedente de la etapa [d] del procedimiento están representadas en la Tabla 9. Las composiciones de la corriente (II) y de la

corriente (IX) permanecen invariables con respecto al Ejemplo 2, véase la Tabla 5. La cantidad de metanol reciente se ajustó de nuevo de modo que resulta una relación molar de metanol a isobutano en la alimentación al primer reactor de 1,14.

5 Tabla 9: Composición de la corriente de entrada (II), del metanol reciente (IX) y de la corriente de retorno (VII) para el Ejemplo 3.

	Refinado I (II)	Metanol reciente (IX)	Corriente de retorno (VII)
Corriente másica [kg/h]	10000,0	518,1	2109,1
Partes en masa [kg/kg]			
Dimetiléter			0,000056
Isobutano	0,025000		
Isobuteno	0,350000		0,000200
1-buteno	0,340000		
1,3-butadieno	0,001500		
n-butano	0,080000		
2-butenos	0,202850		0,000001
Hidrocarburos C5	0,000150		0,001097
MTBE			0,148802
2-metoxibutano			0,004200
Metanol		0,997500	0,832828
Terc.-butanol			0,000008
Agua	0,000500	0,000250	0,010962
Diisobuteno			0,001845

10 La corriente de hidrocarburos C4 (II), el metanol de reciente aportación (IX) y la corriente de retorno con contenido en metanol (VII) se mezclan y se aportan en la variante [a1] conforme a la Figura 2 a los reactores R-11, R-12 y R-13. La disposición de los reactores, los tamaños de los reactores, así como las temperaturas de entrada permanecen invariables con respecto al Ejemplo 2.

15 La corriente de retorno (VII) contiene, con respecto al Ejemplo 2 (allí la corriente (VIII)) con aprox. 1,1% en masa esencialmente más agua. Tal como se puede observar del Ejemplo 1, en el caso de concentraciones elevadas de agua, por lo demás bajo condiciones marginales iguales, disminuye la conversión de isobuteno con respecto a MTBE. Por consiguiente, en el Ejemplo 3 resulta una conversión de isobuteno a lo largo de los tres reactores de sólo aprox. 68,1% (97,8% en el Ejemplo 2). La composición correspondiente del producto de salida (IV) del reactor está recogida en la Tabla 10 (alimentación a la columna T-21). Bajo determinadas circunstancias, también el contenido en TBA en el producto de salida (IV) del reactor en el Ejemplo 3 con aprox. 8000 ppm es claramente mayor (aprox. 2200 ppm en el Ejemplo 2).

20 Tabla 10: Composición de la corriente de alimentación (IV), del destilado y del producto de cola (XVI) de la columna T-21 para el Ejemplo 3.

	Alimentación T-21 (IV)	Destilado T-21 (X)	Producto de cola T-21 (XVI)
Corriente másica [kg/h]	12627,2	7371,0	5256,2
Partes en masa [kg/kg]			
Dimetiléter	0,000659	0,001507	
Isobutano	0,019799	0,033916	
Isobuteno	0,088515	0,080591	0,000016
1-buteno	0,269260	0,461209	0,000077
1,3-butadieno	0,001188	0,002034	0,000001
n-butano	0,063355	0,108517	0,000023
2-butenos	0,160304	0,273468	0,000777
Hidrocarburos C5	0,000302		0,000726
MTBE	0,311137		0,902868
2-metoxibutano	0,001238		0,004278

Metanol	0,074873	0,038018	0,068855
Terc.-butanol	0,008065		0,020294
Agua	0,000624	0,000739	0,000447
Diisobuteno	0,000683		0,001640

5 Para la destilación de MTBE se adopta de nuevo la variante [b3] conforme a la Figura 5, estando realizada la columna T-21 como destilación reactiva al igual que en el Ejemplo 2. El número de pisos teóricos, el volumen del catalizador, la relación de retorno y la presión de la columna permanecen invariables con respecto al Ejemplo 2. La temperatura de la parte superior asciende a 51,0°C, la temperatura del fondo asciende a 110,7°C. La conversión en isobuteno en la columna de destilación reactiva asciende, bajo estas condiciones marginales, a aprox. 47%.

10 El producto del fondo (XVI) se compone predominantemente de MTBE (aprox. 90% en masa), metanol (aprox. 7% en masa) y TBA (aprox. 2% en masa). Con ello, la corriente no satisface las especificaciones habituales en el comercio para el combustible MTBE (especificación típica, contenido en TBA menor que 1% en masa y contenido en metanol menor que 1% en masa). El destilado (X) se compone predominantemente de hidrocarburos C4, así como de metanol, DME formado en la síntesis de MTBE, así como agua. Mediante la extracción con agua se puede separar el metanol tal como se representa en la Figura 5. En virtud del empeoramiento de la conversión de isobuteno como consecuencia del contenido incrementado en agua en la síntesis de MTBE se presenta un contenido en isobuteno, referido al contenido en 1-buteno, en la corriente (X) en aprox. 17%. Con ello, los hidrocarburos C4 (XIII) exentos de metanol no pueden ser tratados después de la extracción directamente según procedimientos conocidos para formar 1-buteno muy puro. Después de la separación o bien la reacción de butadieno en una hidrogenación selectiva no puede obtenerse mediante un procedimiento puramente destilativo 1-buteno muy puro (especificación típica menor que 2000 ppm de isobuteno en el 1-buteno). Tampoco es posible una reacción del isobuteno presente en el 1-buteno en una segunda etapa de MTBE (R-22, en la Figura 7), dado que el contenido en isobuteno es claramente demasiado elevado en virtud de la limitación por parte del equilibrio como para alcanzar en reactores de lecho fijo sencillos, eventualmente también con una destilación reactiva, la especificación deseada.

Tabla 11: Composición del destilado (L) y del producto de cola (XVIII) de la columna T-22 así como del producto de cola (XV) de la columna T-23 para el Ejemplo 3.

	Destilado T-22 (L)	Producto de cola T-22 (XVIII)	Destilado T-23 (V)	Producto de cola T-23 (XV)
Corriente másica [kg/h]	5,5	5250,7	5028,8	221,9
Partes en masa [kg/kg]				
Dimetiléter				
Isobutano	0,000099			
Isobuteno	0,015489			
1-buteno	0,073655	0,000001	0,000001	
1,3-butadieno	0,000660			
n-butano	0,021950			
2-butenos	0,673179	0,000076	0,000079	
Hidrocarburos C5	0,050616	0,000674	0,000703	
MTBE	0,100000	0,903705	0,924709	0,427689
2-metoxibutano	0,000017	0,004282	0,002100	0,053740
Metanol	0,047796	0,068876	0,071916	
Terc.-butanol		0,020315	0,000043	0,479732
Agua	0,016538	0,000430	0,000449	
Diisobuteno		0,001641		0,038839

25 La corriente de MTBE (XVI) contiene en total todavía aprox. 1600 ppm de hidrocarburos C4 y C5. A partir de esta corriente, en la columna T-22 se separan estos hidrocarburos C4 y C5, a excepción de un contenido residual de 750 ppm en masa. La columna se hace funcionar a una relación de retorno de 192, el número de platos teóricos y la presión de la columna permanecen invariables con respecto al Ejemplo 2. La temperatura en la parte superior asciende a 48,3°C, la temperatura del fondo asciende a 100,8°C. La Tabla 11 muestra la composición de la corriente de destilado (L) y de la corriente del fondo (XVIII) de la columna T-22.

La corriente de MTBE (XVIII), amplísimamente liberada de compuestos de bajo punto de ebullición, es aportada a la columna T-23. En el Ejemplo 3 falta la etapa de acuerdo con la invención de la separación de agua conforme a la etapa e) del procedimiento. Con ello, el agua formada mediante la disociación de TBA y la formación de DME en la disociación de éter es devuelta por completo a la síntesis, allí es transformada en más del 50% de nuevo en TBA y, de esta forma, ligada a TBA, es devuelta a la disociación. Sin una expulsión de TBA, por lo tanto TBA o bien agua se continuarían acumulando cada vez más en el procedimiento y no sería posible un funcionamiento estacionario. Por este motivo, en el Ejemplo 3 en la columna T-23 se separa junto a diisobuteno y 2-metoxibutano, a través del fondo (XV), también TBA. Para ello, la presión en la columna se reduce con respecto al Ejemplo 2 a 0,2 MPa(abs). El número de pisos teórico permanece invariable. La columna es hecha funcionar a una relación de retorno de 2,6. La temperatura de la parte superior asciende a 73,2°C, la temperatura del fondo asciende a 87,6°C. En virtud de la desaparición del azeótropo de presión entre MTBE y TBA a bajas presiones, TBA es expulsado en este modo de proceder a través del fondo. El contenido en MTBE del fondo se ajustó de manera que, como en el Ejemplo 2, 2% del MTBE contenido en la corriente de alimentación (XVIII) son conducidos a través del fondo. Como producto de cabeza (V) se obtiene una fracción líquida que contiene más de 92% en masa de MTBE y 8% en masa de metanol. El contenido en 2-metoxibutano en el destilado se ajustó, como en el Ejemplo 2, a 2100 ppm en masa (véase la Tabla 11).

A diferencia del Ejemplo 2, en virtud de la baja presión de la columna T-23, la fracción de MTBE (V) no puede ser conducida de forma gaseosa, sin compresión, al reactor de disociación en la etapa [c] del procedimiento. Por ello, en el Ejemplo 3 la fracción de MTBE (V) se retira en forma líquida de la columna T-23 y finalmente, después de un calentamiento ulterior hasta la temperatura de la reacción, se aporta al reactor de disociación. El volumen y la presión del reactor de disociación permanecen invariables con respecto al Ejemplo 2. El reactor es hecho funcionar a 293°C. En estas condiciones de reacción resulta una conversión de MTBE de aprox. 93%, la conversión de 2-metoxibutano asciende a aprox. 16%. La Tabla 12 muestra la composición del producto de salida del reactor (IV).

Tabla 12: Composición del producto (VI) del reactor de disociación y de la corriente de destilado (XVII) de la columna T-41 para el Ejemplo 3.

	Producto del reactor de disociación (VI)	Destilado T-41 (XVII)
Corriente másica [kg/h]	5028,8	2919,7
Partes en masa [kg/kg]		
Dimetiléter	0,011522	0,019804
Isobutano		
Isobuteno	0,548113	0,943912
1-buteno	0,000001	0,000001
1,3-butadieno		
n-butano		
2-butenos	0,000294	0,000506
Hidrocarburos C5	0,000703	0,000419
MTBE	0,062409	
2-metoxibutano	0,001762	
Metanol	0,369455	0,034726
Terc.-butanol	0,000003	
Agua	0,004964	0,000631
Diisobuteno	0,000774	

Para la purificación de los productos de disociación se adopta, como en el Ejemplo 2, la variante [d1] conforme a la Figura 8. El número de pisos teóricos, la presión de la columna y la relación de retorno de la columna T-41 permanecen invariables con respecto al Ejemplo 2. La temperatura de la parte superior asciende a 50,8°C, la temperatura del fondo asciende a 116,9°C. El producto de cola (VII) se compone predominantemente de MTBE que no ha reaccionado (aprox. 15% en masa) y metanol (aprox. 83% en masa), así como de la parte predominante de la cantidad de agua contenida en la corriente de alimentación (aprox. 1,1% en masa), véase la Tabla 9. La corriente (VII) es devuelta, como en el Ejemplo 3, directamente a la etapa a) del procedimiento.

Confrontando el Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención) con el Ejemplo 3 (no del acuerdo con la invención) pudieron demostrarse muy gráficamente las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención. Debido a la

- ausente etapa e) del procedimiento, en el Ejemplo 3 la conversión de isobuteno disminuye claramente en virtud de la elevada proporción de agua en la síntesis de MTBE y de la inhibición de la reacción ligada a ello, de manera que bajo condiciones marginales iguales no pueden producirse 1-buteno conforme a la especificación ni combustible de MTBE conforme a la especificación. Además, mediante la ausente etapa e) del procedimiento es necesaria una expulsión de TBA en la etapa e) del procedimiento. Esto conduce, por una parte, a una pérdida incrementada en isobuteno a través del isobuteno ligado en TBA, por otra, a una demanda incrementada de energía, dado que en el caso de una presión baja en la columna T-23 ya no es posible una retirada gaseosa ni una aportación directa al reactor de disociación.
- 5
- Si en la disociación de éter se aporta vapor de agua con el fin de influir positivamente sobre la reacción, o en las etapas de procedimiento, después de la disociación de éter, se dosifica lejía con el fin de evitar la corrosión, se continúan potenciando los inconvenientes de un procedimiento sin la separación de agua de acuerdo con la invención conforme a la etapa e) del procedimiento.
- 10

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isobuteno mediante disociación de MTBE, en el que se recorren las siguientes etapas:
- 5 a) síntesis de MTBE; reacción de mezclas de hidrocarburos (II) con contenido en isobuteno con metanol (III), contenido en una o varias corrientes con contenido en metanol (VIII, IX), en intercambiadores de iones de carácter ácido, obteniéndose una corriente (IV) que contiene MTBE y TBA,
- b) separación de MTBE; separación destilativa de una corriente (V) que contiene MTBE y TBA a partir de la corriente (IV),
- 10 c) disociación de MTBE; disociación de la corriente (V) en un catalizador heterogéneo en la fase gaseosa, obteniéndose una corriente (VI) que contiene al menos isobuteno, metanol, MTBE y agua, y eventualmente TBA,
- d) separación de isobuteno; separación destilativa de la corriente (VI), obteniéndose una corriente (VII) que contiene en cada caso más de 50% en masa de las cantidades de metanol, TBA y agua contenidos en la corriente (VI), y una corriente (XVII) que contiene isobuteno,
- 15 e) separación del agua; separación destilativa de agua a partir de la corriente (VII) hasta una porción inferior a 1% en masa, obteniéndose una corriente (VIII),
- f) retorno; retorno completo o parcial de la corriente (VIII) con contenido en metanol a la síntesis de MTBE.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la separación de agua de la corriente (VII) se lleva a cabo en dos columnas, haciéndose funcionar la primera a baja presión y su producto de cola se continúa purificando en una segunda columna que se hace funcionar a presión elevada.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la primera columna se caldea, al menos en parte, a través de los vapores de la segunda columna.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en la segunda columna se destilan mezclas adicionales de agua y metanol.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que a la corriente (V) se le añade agua o vapor de agua.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la separación de isobuteno y/o la separación de agua se añade una corriente de lejía.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que para la adición de lejía se emplean disoluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la lejía en la separación de agua se separa junto con el agua separada.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que en la separación de isobuteno se emplean una o dos columnas de destilación, y por que la adición de lejía tiene lugar a la alimentación de la columna o bien a la alimentación de la primera columna.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 6 y al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en la separación de isobuteno se emplean una o dos columnas de destilación, y por que la adición de lejía a la columna o bien a la primera columna tiene lugar por debajo de la adición de la alimentación.
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 6 y al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que en la separación de agua se emplean una o dos columnas de destilación, y por que la adición de lejía tiene lugar a la alimentación de la columna o bien a la alimentación de la primera columna.
12. Procedimiento según la reivindicación 6 y al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que en la separación de agua se emplean una o dos columnas de destilación, y por que la adición de lejía tiene lugar en la columna o bien en la primera columna por debajo de la adición de la alimentación.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la columna, a la que se transfiere el producto de salida del reactor, se hace funcionar a una presión más baja que el reactor.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el calor procedente del enfriamiento y de la condensación parcial del producto de salida del reactor se aprovecha para la integración de calor dentro del proceso.

5

Figura 1: Procedimiento global con las distintas etapas del procedimiento.

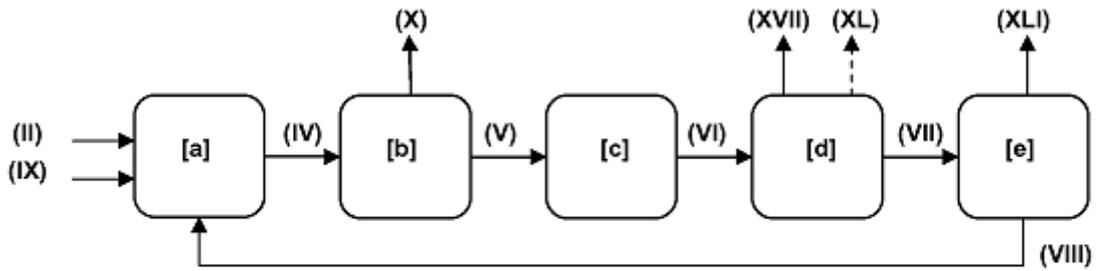


Figura 2: Síntesis de MTBE, forma de realización [a1] preferida

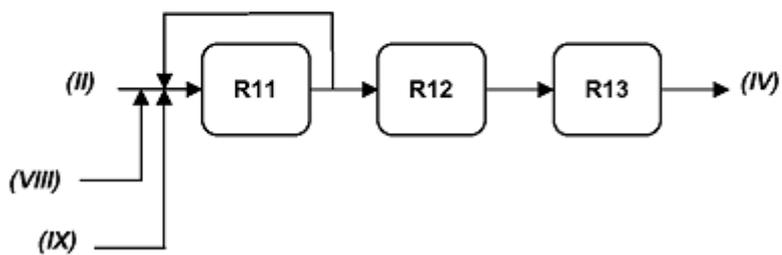


Figura 3: Separación de MTBE, forma de realización [b1] preferida

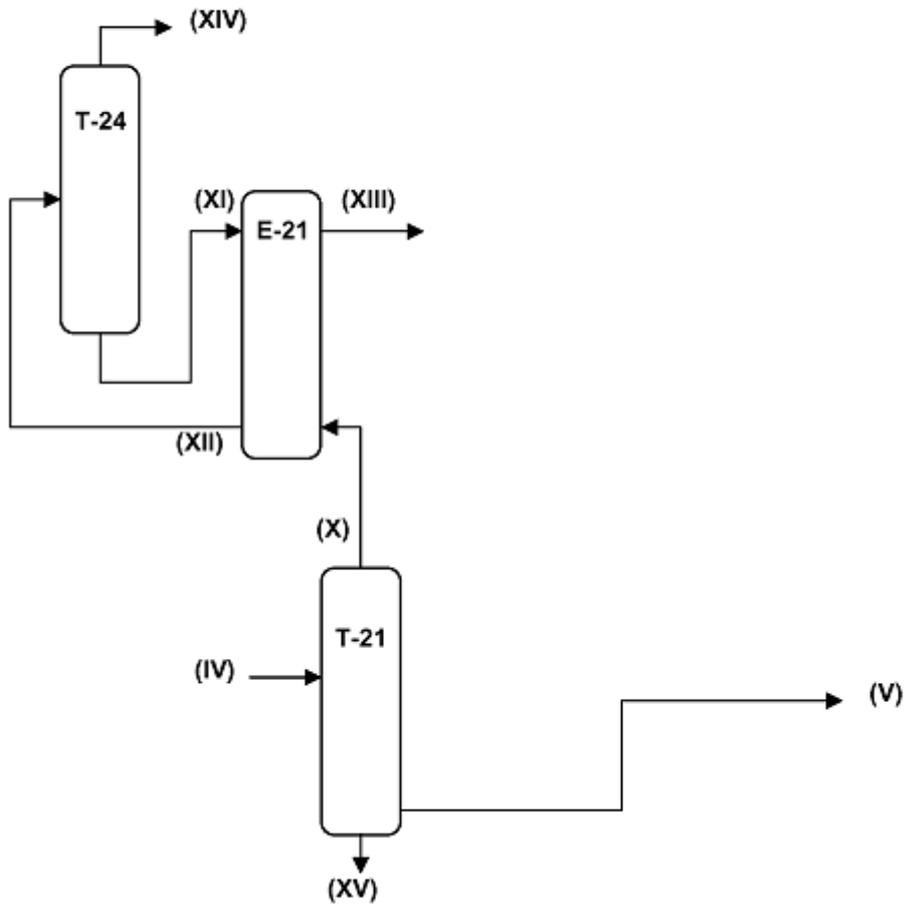


Figura 4: Separación de MTBE, forma de realización [b2] preferida

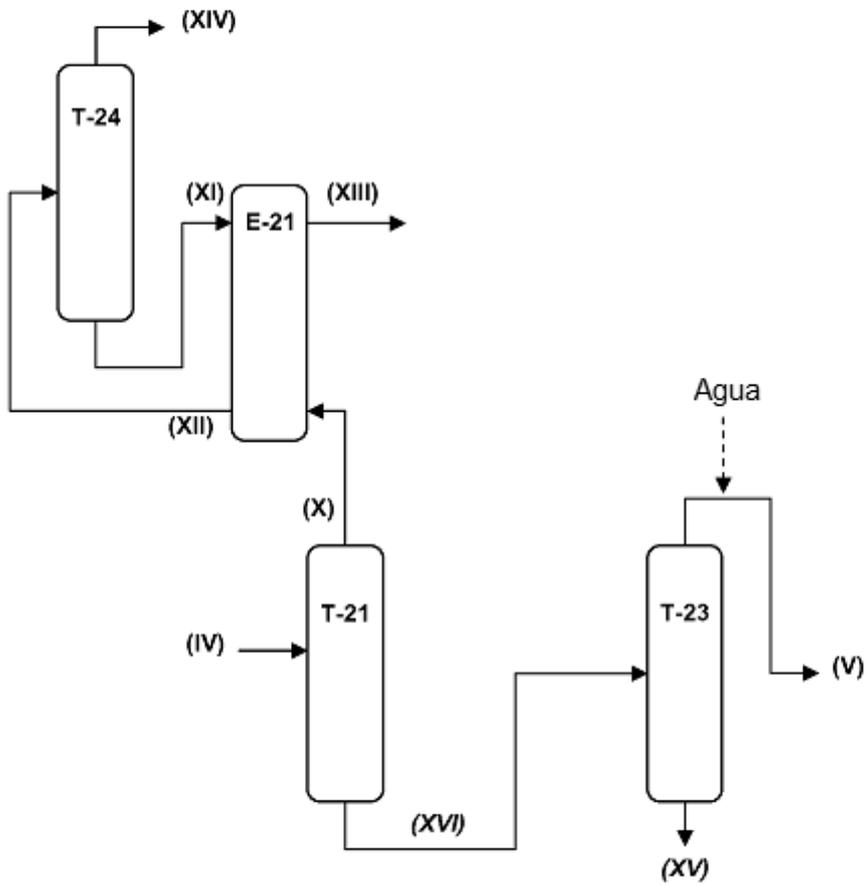


Figura 5: Separación de MTBE, forma de realización [b3] preferida

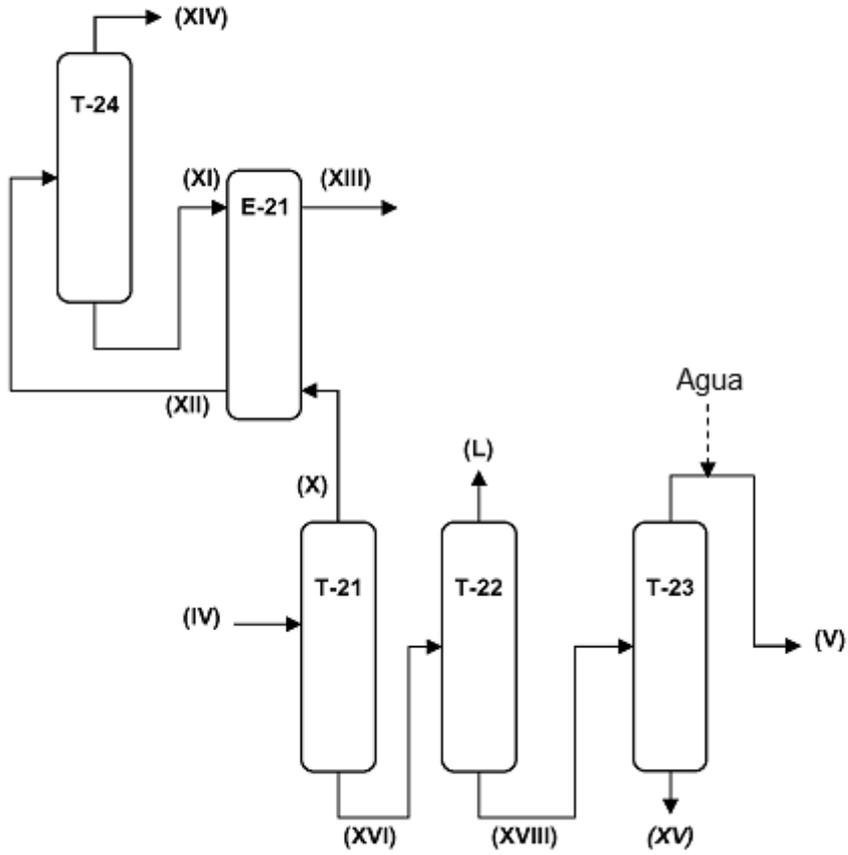


Figura 6: Separación de MTBE, forma de realización [b4] preferida

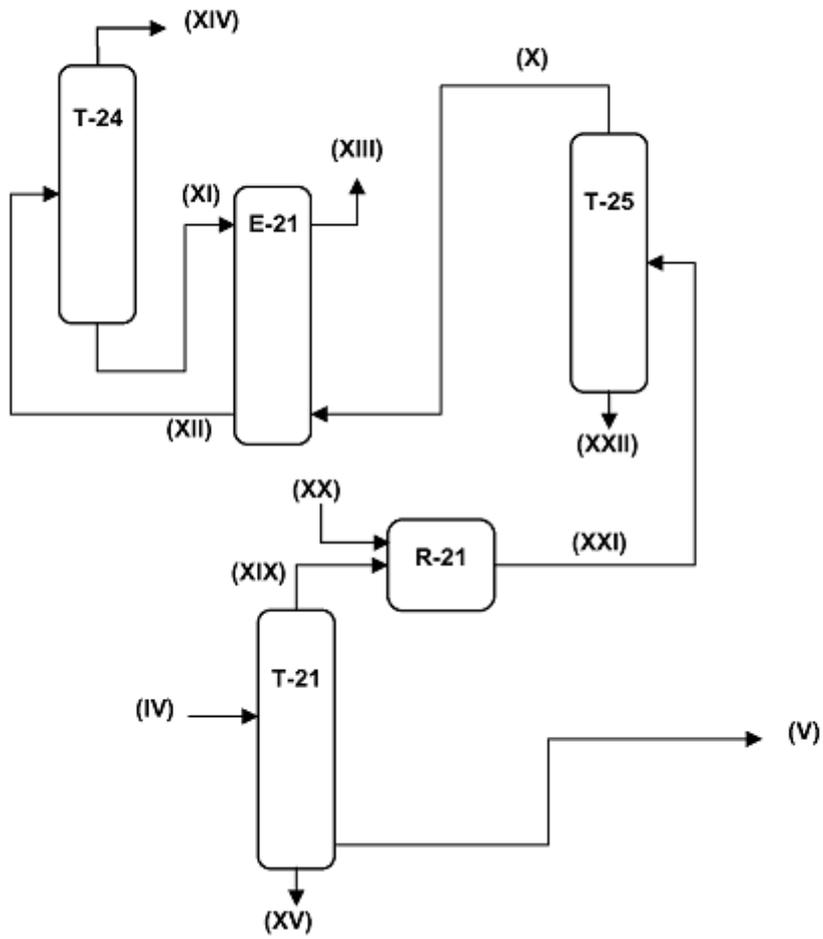
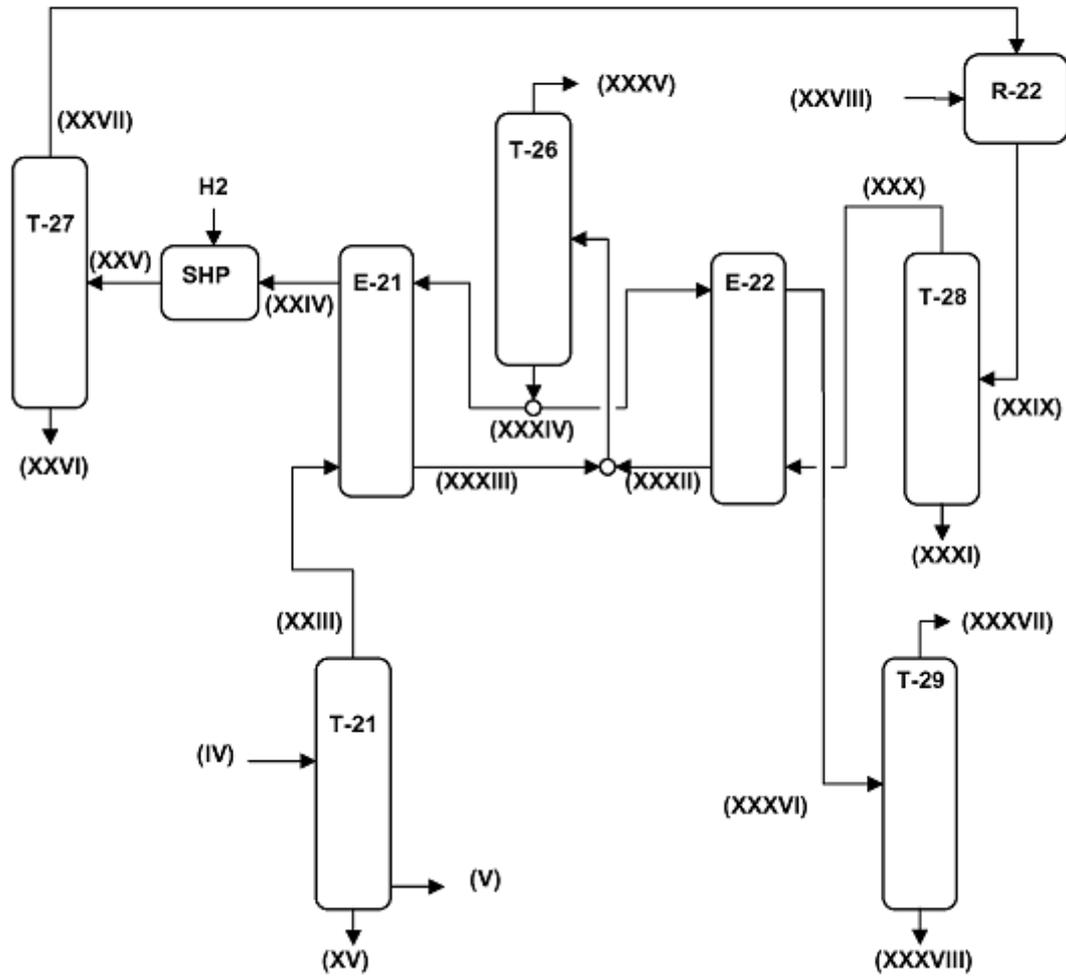
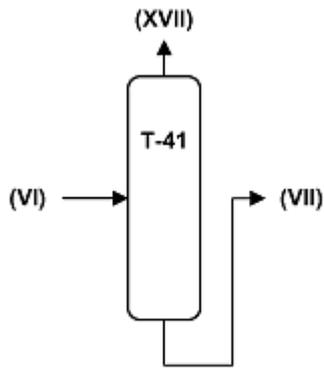


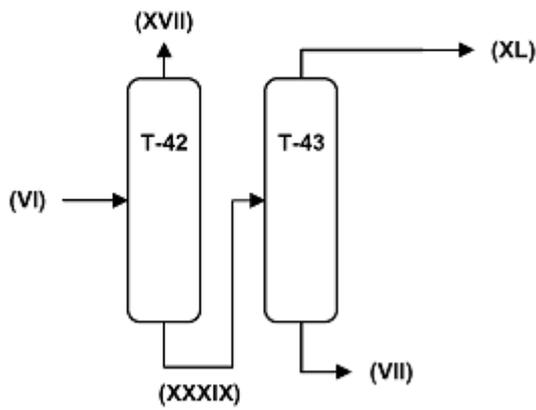
Figura 7: Separación de MTBE, forma de realización [b5] preferida



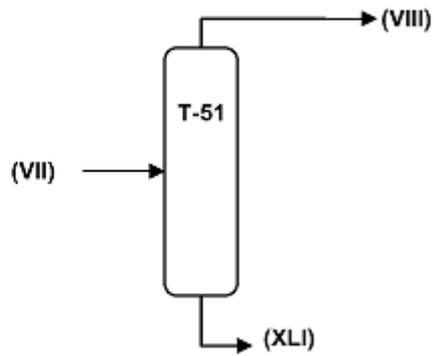
**Figura 8: Separación de isobuteno, forma de realización [d1] preferida**



**Figura 9: Separación de isobuteno, forma de realización [d2] preferida**



**Figura 10: Separación de agua, forma de realización [e1] preferida**



**Figura 11: Separación de agua, forma de realización [e2] preferida**

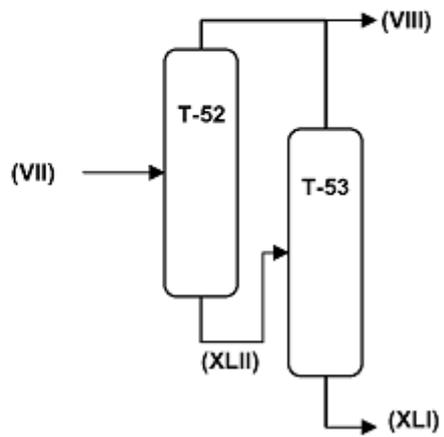


Figura 12: Purificación de isobuteno

