(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 552 815**

(51) Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2007** **E 07112214 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015** **EP 1903019**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de unas isoolefinas**

(30) Prioridad:

29.08.2006 DE 102006040433

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SANTIAGO FERNANDEZ, SILVIA;
WINTERBERG, MARKUS, DR.;
NIERLICH, FRANZ, DR.;
HOUBRECHTS, STEPHAN, DR.;
ZANTHOFF, HORST-WERNER, DR.;
BÜSCHKEN, WILFRIED, DR.;
LUH, WALTER y
SKILLAS, GEORG, DR.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 552 815 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de unas isoolefinas

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unas isoolefinas, en particular del isobuteno, mediante un desdoblamiento de alquil-terc.-alquil-éteres o de alcoholes terciarios. De modo especial, el presente invento se refiere a un procedimiento para el desdoblamiento de unos alquil-terc.-alquil-éteres, en particular del MTBE, para dar una isoolefina y un alcohol.

Las isoolefinas, tales como p.ej. el isobuteno, son unos importantes productos intermedios para la preparación de un gran número de compuestos orgánicos. El isobuteno es, por ejemplo, una sustancia de partida para la preparación de un gran número de productos, p.ej. para la preparación de un caucho butílico, un poliisobutileno, unos oligómeros de isobuteno, unos aldehídos de C_5 ramificados, unos ácidos carboxílicos de C_5, unos alcoholes de C_5 y unas olefinas de C_5. Por lo demás, él se emplea como un agente de alquilación, en particular para la síntesis de unos compuestos terc.-butil-aromáticos, y como unos productos intermedios para la producción de unos peróxidos. Además de ello, el isobuteno se puede utilizar como un compuesto precursor para la preparación del ácido metacrílico y de sus ésteres.

En unas corrientes técnicas, las isoolefinas se presentan en la mayor parte de los casos en común con otras olefinas y con hidrocarburos saturados que tienen el mismo o diferente número de átomos de carbono. En particular a partir de unas mezclas, que contienen isoolefinas en común con otras olefinas y con hidrocarburos saturados que tienen el mismo número de átomos de carbono por molécula, las olefinas a solas no son separables (rentablemente) con unos métodos físicos de separación. Por ejemplo, el isobuteno se presenta en las usuales corrientes técnicas en común con unos hidrocarburos de C_4 saturados e insaturados. A partir de estas mezclas, el isobuteno, a causa de la pequeña diferencia entre los puntos de ebullición, o respectivamente del pequeño factor de separación entre el isobuteno y el 1-buteno, no puede ser separado rentablemente por destilación.

Por lo tanto, el isobuteno se obtiene a partir de unas mezclas técnicas de hidrocarburos usualmente mediante el recurso de que el isobuteno se convierte químicamente en un derivado, que se puede separar con facilidad a partir de una mezcla de hidrocarburos que han quedado remanentes, y de que el derivado aislado es desdoblado de retorno para dar el isobuteno y un agente de derivatización.

Usualmente, el isobuteno se separa a partir de unas fracciones de corte de C_4, por ejemplo la fracción de C_4 de un aparato craqueador con vapor de agua, de la siguiente manera. Después de haber retirado la mayor parte de los hidrocarburos múltiples veces insaturados, principalmente del butadieno, mediante una (destilación con) extracción o una hidrogenación selectiva para dar butenos lineales, la mezcla remanente (el material refinado I o la fracción de craqueo de C_4 hidrogenada) se hace reaccionar con un alcohol o con agua. En el caso de la utilización del metanol, a partir del isobuteno se forma el metil-terc.-butil-éter (MTBE) y en el caso del empleo de agua se forma el terc.-butanol (TBA). Después de su separación, ambos productos, en inversión de su formación, pueden ser desdoblados para dar el isobuteno.

El MTBE es más barato que el TBA, puesto que la reacción de unos hidrocarburos que contienen isobuteno con el metanol es más fácil que la que se produce con agua y MTBE como componentes de materiales combustibles de ciclo Otto en grandes cantidades. La obtención del isobuteno a partir del MTBE es por lo tanto potencialmente más rentable que la que se efectuaría a partir del TBA, cuando para el desdoblamiento del MTBE estuviese a disposición un procedimiento similarmente bueno al del desdoblamiento de TBA.

El desdoblamiento de unos éteres con un radical alquilo terciario para dar las isoolefinas y los alcoholes correspondientes así como el desdoblamiento de unos alcoholes terciarios para dar las correspondientes isoolefinas y agua, se puede llevar a cabo en presencia de unos catalizadores de carácter ácido en la fase líquida o respectivamente en la fase mixta gaseosa y líquida o en la fase gaseosa pura.

El desdoblamiento en la fase líquida o respectivamente en la fase gaseosa y líquida tiene la desventaja de que los productos resultantes, disueltos en la fase líquida, pueden tomar parte en unas reacciones secundarias. Por ejemplo, el isobuteno resultante al realizar el desdoblamiento del MTBE, mediante una dimerización u oligomerización catalizada en condiciones ácidas, forma unos indeseados componentes de C_8 y C_{12}. En el caso de los indeseados componentes de C_8 se trata principalmente del 2,4,4-trimetil-1-penteno y del 2,4,4-trimetil-2-penteno. Además de ello, una parte del metanol que resulta al realizar el desdoblamiento se convierte químicamente en el dimetil-éter mediando separación de agua.

Con una temperatura creciente del desdoblamiento aumentan unas reacciones secundarias, tales como por ejemplo unas hidrogenaciones o deshidrogenaciones. Además de esto, con una temperatura creciente aumenta el consumo específico de energía. Por lo demás, unas altas temperaturas de desdoblamiento exigen una mayor inversión de

capital para los reactores. Por lo tanto, es conveniente llevar a cabo el desdoblamiento de unos derivados de isoolefinas a unas temperaturas que están situadas por debajo de 400 ºC.

Se conocen diferentes procedimientos para la preparación del isobuteno mediante un desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa (véase el documento de patente de los EE.UU. US 4.570.026).

En los documentos de patentes alemanas DE 102 27 350 y DE 102 27 351 se describen unos procedimientos para la preparación del isobuteno mediante un desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa. En ambos procedimientos se emplean unas temperaturas de 150 a 300 ºC. En los documentos US 6.072.095 y US 6.143.936 se describen asimismo unos procedimientos para la preparación del isobuteno por medio de un desdoblamiento del MTBE. En el caso de estos procedimientos se emplean unas temperaturas de 50 a 300 ºC, de manera preferida de 100 a 250 ºC.

Resulta problemática en el caso de la realización del desdoblamiento en la fase gaseosa a unas temperaturas relativamente muy bajas, una desactivación más rápida del catalizador.

Puesto que los catalizadores disminuyen en su actividad durante el funcionamiento, es ventajoso, con el fin de mantener el grado de conversión, regularla en sentido contrario mediante una elevación de la temperatura. Con el fin de poder mantener, durante el mayor período de tiempo que sea posible, el funcionamiento con un catalizador, por lo tanto es deseable una temperatura lo más baja que sea posible en el intervalo previsto de temperaturas en el caso del empleo de un catalizador de nueva aportación (= fresco).

El desdoblamiento de los derivados de isoolefinas es endotérmico. Al realizar el desdoblamiento de los derivados de isoolefinas puede aparecer por lo tanto en la primera zona del catalizador una fuerte disminución de la temperatura. Esto, partiendo de unas bajas temperaturas de entrada, puede conducir a que la temperatura en el catalizador disminuya de modo especialmente fuerte y con ello el catalizador sea desactivado con mayor rapidez o respectivamente más fuertemente.

Para la realización de reacciones endotérmicas, se pueden emplear unos reactores, en los que el calor de reacción es aportado desde dentro o desde fuera. Unos reactores con un sistema de calentamiento situado en el interior (unas barras de calentamiento o bien unas placas o unos tubos, que se recorren por un medio de calentamiento), a causa de su costosa construcción, exigen una alta inversión de capital. En el caso de unos reactores, que son calentados desde el exterior, se trata en la mayor parte de los casos de un reactor tubular o respectivamente de un reactor de haces de tubos. Estos son calentados en la mayor parte de los casos con ayuda de un medio portador de calor, que circula a través de una envoltura cerrada, que rodea al tubo o respectivamente a los tubos. Con el fin de limitar, en el caso de unas reacciones endotérmicas, la disminución de las temperaturas en el reactor, en vez de un reactor se pueden utilizar varios reactores conectados en serie, que se hacen funcionar con diferentes temperaturas. También se puede emplear un reactor, cuya envoltura está subdivida en diferentes zonas, que pueden ser cargadas con unos medios portadores de calor que tienen diferentes temperaturas. No obstante, también estas construcciones son costosas y exigen una alta inversión de capital. Por lo demás, los costos de funcionamiento son más altos que en el caso de una conversión química en un reactor tubular que tiene solamente un circuito cerrado de calentamiento.

Con el fin de disminuir el descenso de temperaturas en la zona del catalizador, también es posible emplear, en un mismo reactor tubular, unos catalizadores que tienen diferentes actividades. Así, por ejemplo, en una primera zona de catalizador se puede emplear un catalizador que tiene una actividad más pequeña que el de la siguiente zona. En vez de unos diferentes catalizadores, se pueden emplear también unas mezclas de un catalizador con diferentes proporciones de un material inerte en las diferentes zonas. Estos modos de proceder tienen la desventaja de que se tienen que mantener a disposición diferentes catalizadores o se deben producir diferentes mezclas de catalizadores. Además de esto, el llenado por capas de un reactor tubular con varios catalizadores o con varias mezclas de catalizadores es más costoso que el llenado con un solo catalizador.

Por lo tanto, fue una misión del presente invento poner a disposición un procedimiento alternativo para el desdoblamiento catalítico en fase gaseosa de unos derivados de isoolefinas para dar una isoolefina así como un alcohol o agua en un equipo barato y/o sencillo, en el que no aparezca ninguna desactivación del catalizador o solamente aparezca una pequeña desactivación del catalizador.

De modo sorprendente, se encontró por fin que unos alquil-terc.-alquil-éteres y unos alcoholes terciarios se pueden desdoblar de una manera sencilla para dar unas isoolefinas con 4 a 6 átomos de C así como un alcohol o agua en presencia de un catalizador sólido en la fase gaseosa en el intervalo de temperaturas de 200 a 400 ºC, a una presión de 0,1 a 1,2 MPa en un sencillo reactor tubular o respectivamente reactor de haces de tubos, que es calentado con un medio líquido portador de calor, sin que se observe una fuerte desactivación del catalizador, cuando el máximo descenso de la temperatura en un lugar arbitrario en la zona del catalizador se ajusta a un valor más pequeño que 50 ºC, cuando la mezcla de reacción y el medio portador de calor circulan en isocorriente (en recintos separados) a

través del reactor y la diferencia de temperaturas del medio portador de calor entre el sitio de afluencia en el reactor y la salida desde el reactor sea más pequeña que 40 ºC.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento continuo para la preparación de unas isoolefinas con 4 a 6 átomos de C, mediante un desdoblamiento de unos compuestos de la Fórmula I

R_1-O-R_2 (I)

con R_1 = un radical alquilo terciario que tiene de 4 a 6 átomos de carbono y R_2 es = H o un radical alquilo, en la fase gaseosa en presencia de un catalizador sólido en el intervalo de temperaturas de 200 a 400 ºC a una presión de 0,1 a 1,2 MPa en un reactor, que está provisto de una envoltura de calentamiento y que es calentado con un medio líquido portador de calor, cuyo procedimiento está caracterizado por el hecho de que el descenso de la temperatura en la zona del catalizador en cualquier sitio arbitrario es más pequeño que 50 ºC en relación con la temperatura de entrada, por el hecho de que la mezcla de reacción en el reactor y el medio portador de calor en la envoltura circulan en isocorriente a través del reactor, y por el hecho de que la diferencia de temperaturas del medio portador de calor entre el sitio de afluencia en el reactor y el sitio de salida desde el reactor se ajusta a menos que 40 ºC.

El procedimiento conforme al invento tiene en particular la ventaja de que se puede observar una desactivación del catalizador manifiestamente más pequeña. Sí, por ejemplo, se desdobla el MTBE (metil-terc.-butil-éter), el ETBE (etil-terc.-butil éter) o el TBA (terc.-butanol) en la fase gaseosa para dar el isobuteno y un alcohol o respectivamente agua, entonces, con el fin de condensar el resultante isobuteno frente a un agua de refrigeración, la reacción se lleva a cabo de manera preferida a una presión elevada, por ejemplo de 0,7 MPa En el caso de esta presión, sin embargo, ya a unas temperaturas por debajo de 200 ºC se puede observar una reforzada desactivación del catalizador. Para la preparación de unas isoolefinas, en particular del isobuteno, es especialmente ventajoso por lo tanto un desdoblamiento realizado a una temperatura situada en el intervalo de 200 ºC a 400 ºC. Esto es debido posiblemente al hecho mediante la realización del procedimiento conforme al invento se puede disminuir o evitar una condensación de unos componentes que hierven a más altas temperaturas sobre el catalizador, que eventualmente contribuye a la desactivación del catalizador.

El procedimiento conforme al invento presenta además las siguientes ventajas: El desdoblamiento es llevado a cabo de manera preferida en un reactor de haces de tubos, que tiene solamente un circuito cerrado de calentamiento. A partir de esto, en comparación con unos sistemas de reactores que están construidos de una manera más costosa, resultan una inversión más pequeña de capital y unos costos de funcionamiento más pequeños. Puesto que el reactor está llenado con solamente un catalizador, un intercambio de catalizadores se puede llevar a cabo con rapidez y a un precio barato. Por lo demás, la desactivación del catalizador es disminuida o respectivamente decelerada, lo cual prolonga el período de tiempo de vida útil del catalizador. A partir de esto resulta una disminución de los costos del catalizador y de las mermas de producción debidas a esto mediante cambio del catalizador.

Seguidamente se describirá el invento a modo de ejemplo, sin que este invento, cuyo alcance de protección se establece a partir de las reivindicaciones y de la memoria descriptiva, tenga que ser restringido a ello. También las propias reivindicaciones pertenecen al contenido de divulgación del presente invento. Si seguidamente se indican unos intervalos, unas fórmulas generales o unas clases de compuestos, entonces la divulgación debe de abarcar no solamente los correspondientes intervalos o conjuntos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y los conjuntos parciales de compuestos, que se pueden obtener por supresión de valores (intervalos) o compuestos individuales, sin que éstos sean mencionados explícitamente por motivos de una mejor visión de conjunto.

El procedimiento continuo conforme al invento para la preparación de unas isoolefinas con 4 a 6 átomos de carbono por desdoblamiento de unos compuestos de la Fórmula I

R_1-O-R_2 (I)

con R_1 = un radical alquilo terciario que tiene de 4 a 6 átomos de carbono y R_2 = H o un radical alquilo, en particular un radical alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, en la fase gaseosa en presencia de un catalizador sólido en el intervalo de temperaturas de 200 a 400 ºC a una presión de 0,1 a 1,2 MPa , de manera preferida de 0,5 a 0,9 MPa y de manera especialmente preferida de 0,7 a 0,8 MPa en un reactor que está provisto de una envoltura de calentamiento y que es calentado con un medio líquido portador de calor, se distingue por el hecho de que el desdoblamiento se lleva a cabo de manera tal que el descenso de la temperatura en la zona del catalizador o en la zona de reacción en cualquier sitio arbitrario es más pequeño que 50 ºC en relación con la temperatura de entrada, de que la mezcla de reacción en el reactor y el medio portador de calor en la envoltura circulan en isocorriente a través del reactor y por que la diferencia de temperaturas del medio portador de calor entre el sitio de afluencia en el reactor y el sitio de salida desde el reactor se ajusta a menos que 40 °C.

En el procedimiento conforme al invento, como compuestos de la Fórmula I se pueden emplear p.ej. unos alcoholes terciarios con 4 a 6 átomos de C. En particular, el terc.-butanol (TBA) se puede desdoblar para dar el isobuteno y agua. El TBA puede proceder de diferentes procesos técnicos. Uno de los más importantes es la conversión química con agua de unas mezclas de hidrocarburos de C_4 que contienen isobuteno. Unos procedimientos para la preparación del TBA se describen por ejemplo en los documentos DE 103 30 710 y US 7.002.050. El TBA se puede emplear p.ej. en una forma pura, como un azeótropo de TBA y agua o como otro tipo de mezcla de TBA y agua.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear como compuestos de la Fórmula I p.ej. también unos alquil-terc.-alquil-éteres. Los alquil-terc.-alquil-éteres, que se pueden desdoblar de acuerdo con el procedimiento conforme al invento son, por ejemplo, el MTBE, el ETBE o el TAME (terc.-amil-metil-éter). Un procedimiento para la preparación del MTBE se describe por ejemplo en el documento DE 101 02 062. Unos procedimientos para la preparación del ETBE se describen por ejemplo en los documentos DE 10 2005 062700, DE 10 2005 062722, DE 10 2005 062699 y DE 10 2006 003492.

Como compuestos de la Fórmula I se emplean en el procedimiento conforme al invento de manera preferida el terc.-butanol, el metil-terc.-butil-éter, el etil-terc.-butil-éter y/o el terc.-amil-butil-éter. Puede resultar ventajoso que se emplee una mezcla de por lo menos dos compuestos de la Fórmula I. Esto puede suceder p.ej. en el caso de que ya en el proceso de preparación del compuesto de la Fórmula I que se ha de desdoblar, a causa de las sustancias de partida utilizadas, se obtengan unas mezclas de compuestos de la Fórmula I. En particular, cuando se debe de preparar el isobuteno con el procedimiento conforme al invento, se puede emplear p.ej. una mezcla que contenga terc.-butanol y metil-terc.-butil-éter. Los compuestos de la Fórmula I se pueden conducir al procedimiento conforme al invento como una sustancia pura o en una mezcla con otros compuestos. En particular se pueden aportar al procedimiento conforme al invento unas mezclas técnicas que contengan uno o varios compuestos de la Fórmula I.

Como una mezcla que contiene MTBE se puede emplear en el procedimiento conforme al invento un MTBE de diversas calidades. Como una mezcla que contiene MTBE se pueden emplear p.ej. un MTBE puro, unas mezclas de MTBE y metanol, un MTBE técnico de diversas calidades o unas mezclas de un MTBE técnico y metanol. En particular se pueden emplear un MTBE técnico de diversas calidades o unas mezclas de un MTBE técnico y metanol. Un MTBE técnico (de calidad para combustibles) es la materia prima preferida, en particular por motivos técnicos. La Tabla 1 muestra por ejemplo la típica composición de un MTBE técnico de la entidad OXENO Olefinchemie GmbH.

Tabla 1: Composición típica de MTBE técnico (de calidad para combustibles) de la entidad Oxeno Olefinchemie GmbH

Proporciones en masa [kg/kg]	
1-Butano / 2-Butenos	0,001000
Pentanos	0,001500
MTBE	0,978000
2-metoxi-butano	0,003000
Metanol	0,008500
terc.-_Butanol	0,003000
Agua	0,000050
Diisobuteno	0,003300

Un MTBE técnico se puede preparar de acuerdo con procedimientos conocidos mediante conversión química de unas mezclas de hidrocarburos de C_4 a partir de las cuales se han eliminado ampliamente los hidrocarburos múltiples veces insaturados, por ejemplo el material refinado I o un material de craqueo de C_4 hidrogenado selectivamente, con metanol. Un procedimiento para la preparación del MTBE se describe por ejemplo en el documento DE 101 02 062.

En el procedimiento conforme al invento puede ser especialmente ventajoso que se emplee una corriente que contenga MTBE, que se obtenga total o parcialmente mediante una separación de compuestos fácilmente volátiles en una etapa opcional del procedimiento a partir de una corriente que contiene MTBE.

La separación de compuestos fácilmente volátiles puede ser ventajosa en particular cuando una corriente que contiene MTBE, contenga p.ej. unos hidrocarburos de C_4 y/o de C_5. La separación de los compuestos fácilmente volátiles, tales como p.ej. los hidrocarburos de C_4 y/o de C_5 a partir de la corriente en la etapa de procedimiento opcional puede efectuarse de manera preferida en una columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar de manera preferida mediante el recurso de que los compuestos fácilmente volátiles pueden ser separados como un producto de cabeza.

De manera preferida, la separación de los compuestos fácilmente volátiles se lleva a cabo en una columna de destilación que tiene de 30 a 75 escalones teóricos de separación, de manera preferida de 40 a 65 y de manera especialmente preferida de 40 a 55 escalones teóricos de separación. De manera preferida la columna, dependiendo del número de escalones que se realiza, de la composición del MTBE empleado y de la pureza necesaria de los hidrocarburos de C_4 y de C_5, se hace funcionar con una relación de reflujo que está comprendida entre 150 y 350, en particular entre 200 y 300. La columna en la etapa de procedimiento opcional se hace funcionar de manera preferida con una presión de funcionamiento de 0,2 a 0,6 $MPa_{(abs)}$, de manera preferida de 0,3 a 0,4 $MPa_{(abs)}$. Para el calentamiento de la columna se puede emplear p.ej. un vapor a 0,4-MPa. La condensación, dependiendo de la presión de funcionamiento que se escoja, puede efectuarse frente a una salmuera refrigerante,

un agua de refrigeración o aire. Los vapores de destilación de la cabeza de la columna pueden ser condensados por completo o sólo parcialmente, de manera tal que el producto de cabeza puede ser retirado o bien en forma líquida o bien en forma de vapor. El producto de cabeza puede ser aprovechado térmicamente o ser usado como materia prima de una instalación de producción de gases de síntesis. El producto de sumidero puede ser aportado directamente al desdoblamiento.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de tal manera que en ningún lugar de la zona del catalizador la temperatura descienda por debajo de 200 ºC. De manera preferida, la temperatura de entrada del educto (producto de partida) en forma gaseosa está situada por lo tanto por encima de 200 ºC, de manera preferida manifiestamente por encima de 200 ºC. La temperatura de entrada del educto se puede ajustar en un dispositivo calentador conectado delante del reactor. Si como un educto se emplea un educto que contiene MTBE como compuesto de la Fórmula I, la temperatura de entrada es de manera preferida por lo menos de 230 ºC, de manera preferida mayor que 250 ºC.

En el caso de la utilización de un catalizador de nueva aportación, en particular en el caso de la utilización de un catalizador de nueva aportación del tipo de óxido de magnesio, óxido de aluminio u óxido de silicio en el caso del desdoblamiento del MTBE, la temperatura de entrada está situada de manera preferida entre 250 y 270 ºC. En el transcurso del funcionamiento puede ser ventajoso elevar la temperatura hasta 400 ºC con una desactivación creciente del catalizador, con el fin de mantener constante el grado de conversión. Si ya no puede ser mantenido el grado de conversión al alcanzarse los 400 ºC, entonces puede ser ventajoso reemplazar total o parcialmente el catalizador.

El descenso de la temperatura en la zona del catalizador es, en cualquier lugar arbitrario, más pequeño que 50 ºC, de manera preferida más pequeño que 40 ºC y de manera especialmente preferida de 1 a 30 ºC en relación con la temperatura de entrada. El máximo descenso de la temperatura se puede ajustar mediante numerosos parámetros, tales como p.ej. mediante la temperatura del medio portador de calor que se utiliza para el calentamiento así como por medio de la velocidad, con la que circula el medio portador de calor a través de la envoltura.

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

El reactor puede estar dispuesto en cualquier dirección arbitraria del espacio. Si el reactor tiene unos tubos de reactor, éstos pueden estar orientados asimismo en cualquier dirección del espacio. De manera preferida el reactor está colocado sin embargo de tal manera que este reactor o respectivamente los tubos del reactor estén orientados verticalmente. En el caso de un reactor orientado verticalmente, el medio portador de calor es aportado de manera preferida en el sitio más alto o en la proximidad del sitio más alto de la envoltura y es retirado en el sitio más bajo o en la proximidad del sitio más bajo del reactor, o a la inversa. La mezcla de reacción en la zona de reacción y el medio portador de calor en la envoltura circulan a través del reactor en la misma dirección. De manera especialmente preferida, el medio portador de calor y la mezcla de reacción circulan a través de la envoltura del reactor o respectivamente de la zona de reacción del reactor desde arriba hacia abajo.

Con el fin de alcanzar un calentamiento más uniforme de la zona de reacción, puede ser ventajoso alimentar el medio portador de calor no solamente en un sitio sino en varios sitios que están aproximadamente a igual altura en el reactor. Con el fin de evitar, en el caso de la utilización de un reactor de haces de tubos, un descenso mayor de la temperatura en los tubos centrales en comparación con los tubos del borde, puede ser ventajoso prever en la parte de afluencia o en las partes de afluencia para los medios portadores de calor unas toberas, que favorezcan el transporte del medio portador de calor hacia los tubos centrales. De esta manera se pueden evitar unas fluctuaciones de la temperatura a lo largo de la sección transversal del haz de tubos.

El medio portador de calor puede abandonar el reactor en uno o varios sitio(s). Si el reactor es atravesado por el medio portador de calor desde arriba hacia abajo, hay que asegurar, mediante ciertas medidas técnicas constructivas, que las zonas de reacción, tales como p.ej. los tubos de reacción, se barran a su alrededor completamente con unos medios portadores de calor.

El medio portador de calor puede ser llevado a la temperatura deseada en el exterior del reactor, mediante un calentamiento directo o indirecto, y bombeado a través del reactor.

Como medios portadores de calor se pueden utilizar unas masas fundidas de sales, agua o unos aceites portadores de calor. Para el intervalo de temperaturas de 200 a 400 ºC es ventajosa la utilización de unos aceites portadores de calor, puesto que los circuitos cerrados de calentamiento con ellos pueden exigir, en comparación con otras soluciones técnicas, una menor inversión de capital. Unos aceites portadores de calor, que se pueden emplear, son por ejemplo aquellos que se comercializan bajo los nombres comerciales Marlotherm (p.ej. el Marlotherm SH de la entidad Sasol Olefins & Surfactants GmbH), Diphyl (de la entidad Bayer), Dowtherm (de la entidad Dow) o Therminol

(de la entidad Therminol). Estos aceites portadores de calor, producidos por vía sintética, se basan en lo esencial en unos hidrocarburos cíclicos que son térmicamente estables.

De manera preferida el medio portador de calor es conducido en la envoltura de calentamiento del reactor con una temperatura que es más alta en 10 a 40 ºC, de manera preferida en 10 a 30 ºC que la temperatura del educto que circula dentro del reactor. La diferencia de temperaturas del medio líquido portador de calor a lo largo del reactor, es decir entre la temperatura de entrada del medio portador de calor a la entrada en la envoltura de calentamiento y la temperatura de salida del medio portador de calor a la salida de la envoltura de calentamiento es de manera preferida de menos que 40 ºC, de manera más preferida de menos que 30 ºC y de manera especialmente preferida de 10 a 25 ºC. La diferencia de temperaturas puede ser ajustada mediante el flujo másico del medio portador de calor por unidad de tiempo (en kilógramos por hora) a través de la envoltura de calentamiento.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear todos los catalizadores sólidos, que hacen posible en el intervalo de temperaturas de 200 a 400 ºC el desdoblamiento de alcoholes terciarios y de alquil-terc.-alquil-éteres para dar isoolefinas. De manera preferida se emplean unos catalizadores, con los cuales se consigue en el reactor una velocidad de reacción de a lo sumo 400 moles/(h·kg_{CAT}), de manera preferida entre 1 y 400 moles/(h·kg_{CAT}).

Los catalizadores empleados en el procedimiento conforme al invento pueden contener p.ej. unos óxidos metálicos, unos óxidos mixtos metálicos, en particular los que contienen el óxido de silicio y/o el óxido de aluminio, unos ácidos sobre unos soportes del tipo de óxidos metálicos o de sales metálicas o de unas mezclas de tales compuestos.

En el procedimiento conforme al invento para el desdoblamiento del MTBE para dar el isobuteno y metanol en la fase gaseosa se utilizan de manera preferida unos catalizadores, que se componen formalmente a base de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio. Tales catalizadores se describen p.ej. en el documento US 5.171.920 en el Ejemplo 4 y en el documento EP 0 589 557.

De manera especialmente preferida se emplean unos catalizadores que formalmente contienen óxido de magnesio, óxido de aluminio y dióxido de silicio, y que tienen una proporción de óxido de magnesio de 0,5 a 20 % en masa, de manera preferida de 5 a 15 % en masa y de manera especialmente preferida de 10 a 15 % en masa, una proporción de óxido de aluminio de 4 a 30 % en masa, de manera preferida de 10 a 20 % en masa y una proporción de dióxido de silicio de 60 a 95 % en masa, de manera preferida de 70 a 90 % en masa. Puede ser ventajoso que el catalizador, junto al óxido de magnesio, contenga un óxido de un metal alcalino. Éste se puede escoger p.ej. entre Na_2O o K_2O. De manera preferida, el catalizador contiene Na_2O como el óxido de metal alcalino. El catalizador empleado de manera preferida tiene preferiblemente una superficie específica según BET (determinada volumétricamente con nitrógeno de acuerdo con la norma DIN ISO 9277) de 200 a 450 m^2/g, de manera preferida de 200 a 350 m^2/g. Si el catalizador conforme al invento es aplicado como una masa activa sobre un soporte, entonces solamente la masa activa tiene una superficie según BET comprendida en el intervalo mencionado. El material constituido a base de un catalizador y un soporte puede tener, por el contrario, dependiendo de la calidad y constitución del soporte, una superficie según BET manifiestamente desviada, en particular una superficie según BET más pequeña.

El volumen de poros del catalizador es preferiblemente de 0,5 a 1,3 ml/g, de manera preferida de 0,65 a 1,1 ml/g. El volumen de poros es determinado de manera preferida por el método del ciclohexano. En el caso de este método, la muestra que se ha de ensayar es secada en primer lugar a 110 ºC hasta llegar a la constancia del peso. A continuación, se cargan aproximadamente 50 ml de la muestra pesada inicialmente con una exactitud de 0,01 g dentro de un tubo de impregnación limpiado y secado hasta llegar a la constancia del peso, de manera tal que junto al lado inferior un orificio de salida tiene un grifo amolado. El orificio de salida está cubierto con una pequeña plaquita a base de un polietileno, con lo que se impide un taponamiento del orificio de salida por medio de la muestra. Después del llenado del tubo de impregnación con la muestra, el tubo es cerrado cuidadosamente de un modo estanco al aire. A continuación, el tubo de impregnación es unido con una bomba de trompa de chorro de agua, el grifo amolado se abre y a través del chorro de agua se ajusta en el tubo de impregnación un vacío de 20 mbar. El vacío puede ser ensayado en un aparato medidor de vacío conectado en paralelo. Después de 20 min., se cierra el grifo amolado y el tubo de impregnación puesto en vacío se une a continuación con un colector previo de ciclohexano que se dispone previamente un volumen de ciclohexano dimensionado exactamente, de manera tal que por apertura del grifo amolado se aspira ciclohexano desde el colector previo hasta el tubo de impregnación. El grifo amolado permanece abierto durante tanto tiempo hasta toda la muestra haya sido inundada con ciclohexano. A continuación, el grifo amolado es cerrado de nuevo. Después de 15 min, el tubo de impregnación es ventilado cuidadosamente y el ciclohexano no absorbido es descargado dentro del colector previo. El ciclohexano adherido en el tubo de impregnación o respectivamente en el orificio de salida o en la unión con el colector previo de ciclohexano, se puede transportar por medio de un cuidadoso golpe de presión individual desde una pera de succión a través de la conducción de aireación hasta el colector previo. Se anota el volumen del ciclohexano que está presente en el colector previo. El volumen de poros se establece a partir del volumen de ciclohexano absorbido, que es determinado a partir del volumen de ciclohexano en el colector previo antes de la medición menos el volumen de ciclohexano en el colector previo después de la medición, dividido por la masa de la muestra investigada.

El volumen de poros (preferiblemente determinado apoyándose en la norma DIN 66133) del catalizador es de manera preferida de 5 a 20 nm, de manera más preferida de 8 a 15 nm. De manera especialmente preferida por lo menos un 50 %, de manera preferida más de un 70 % del volumen total de poros (suma del volumen de poros que tienen un diámetro de poros mayor o igual que 3,5 nm, determinado con una porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133) del catalizador, recae en poros con un diámetro de 3,5 a 50 nm (mesoporos).

En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos catalizadores, que tienen un tamaño medio de granos (determinado mediante un análisis granulométrico) de 10 µm a 10 mm, de manera preferida de 0,5 mm a 10 mm, de manera especialmente preferida un tamaño un tamaño medio de granos de 1 a 5 mm. De manera preferida se emplean unos catalizadores sólidos que tienen un tamaño medio de granos d_{50}, de 2 a 4 mm, en particular de 3 a 4 mm.

En el procedimiento conforme al invento el catalizador se puede emplear como unos cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados adoptan cualquier forma deseada. De manera preferida, el catalizador es empleado como un cuerpo moldeado en la forma de bolas, materiales extrudidos o tabletas. Los cuerpos moldeados tienen de manera preferida los tamaños medios de granos que más arriba se han mencionado.

El catalizador también puede haber sido aplicado sobre un soporte, tal como p.ej. un soporte metálico, de un material sintético o un material cerámico, de manera preferida sobre un soporte inerte con respecto a la reacción, en la cual se debe de emplear el catalizador. En particular, el catalizador conforme al invento puede haber sido aplicado sobre un soporte metálico tal como p.ej. una placa metálica o una tela metálica. Tales soportes provistos del catalizador conforme al invento se pueden utilizar p.ej. como construcciones internas en reactores o columnas de destilación reactivas. Los soportes pueden ser también unas esferas metálicas, de vidrio o cerámicas, o unas esferas a base de óxidos orgánicos. Sí el catalizador conforme al invento es aplicado sobre un soporte inerte, entonces no se toman en consideración la masa ni la composición del soporte inerte al efectuar la determinación de la composición del catalizador.

Los catalizadores que se han de emplear de manera especialmente preferida, los cuales contienen formalmente óxido de magnesio (MgO), óxido de aluminio (Al_2O_3) y dióxido de silicio (SiO_2), pueden ser producidos p.ej. con un procedimiento que contiene las etapas de
a) tratamiento de un alumosilicato con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio y
b) calcinación del alumosilicato que ha sido tratado con una solución acuosa de una sal de magnesio. Como alumosilicatos deben de entenderse en este contexto unos compuestos, que se componen en lo esencial formalmente a base de ciertas proporciones de óxido de aluminio (Al_2O_3) y dióxido de silicio (SiO_2). Los alumosilicatos pueden contener, sin embargo, también todavía pequeñas proporciones de óxidos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos. En el procedimiento se pueden emplear como alumosilicatos también unas zeolitas, tales como p.ej. la zeolita A, X, Y, USY o ZSM-5 o unas zeolitas amorfas (tales como por ejemplo la MCM 41 de Mobil Oil). Los alumosilicatos empleados en el procedimiento pueden ser amorfos o cristalinos. Unos apropiados alumosilicatos comerciales, que se pueden emplear como sustancias de partida en el procedimiento conforme al invento, son por ejemplo unos alumosilicatos, que se habían producido por precipitación, gelificación o pirolisis. En el procedimiento se emplean de manera preferida unos alumosilicatos, que contienen de 5 a 40 % en masa, de manera preferida de 10 a 35 % en masa de óxido de aluminio y de 60 a 95 % en masa de manera preferida de 65 a 90 % en masa de dióxido de silicio (referido a la masa seca); tratamiento: calcinación a 850 ºC durante 1 h). La determinación de la composición de los alumosilicatos empleados o respectivamente de los catalizadores obtenidos se puede efectuar p.ej. mediante un análisis clásico, una disgregación de masas fundidas con bórax y RFA (análisis por fluorescencia de rayos X), un análisis de rayos X dispersivo de energía, una espectroscopia de llama (con Al y Mg, no con Si), disgregación en húmedo y subsiguiente ICP-OES (espectrometría óptica de emisión con un plasma de alta frecuencia acoplado inductivamente) o una espectroscopia de absorción atómica. Un silicato especialmente preferido, que se puede emplear en el procedimiento, tiene una proporción formal de Al_2O_3 de 13 % en masa y una proporción de dióxido de silicio de 76 % en masa. Un tal alumosilicato es ofrecido por la entidad Grace Davison, bajo la denominación Davicat O 701.

El alumosilicato se puede emplear en el procedimiento en las más diversas formas. Así, el alumosilicato se puede emplear en forma de unos cuerpos moldeados, tales como p.ej. tabletas, nódulos (en inglés pellets), granulados, cordones o materiales extrudidos. El alumosilicato, sin embargo, también se puede emplear en forma de polvos de alumosilicato. Como material de partida se puede partir de unos polvos con unos diferentes tamaños medios de granos y con diferentes distribuciones de tamaños de granos. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea un polvo de alumosilicato en el que un 95 % de las partículas tienen un tamaño medio de granos de 5 a 100 µm, de manera preferida de 10 a 30 µm y de manera especialmente preferida de 20 a 30 µm. La determinación del tamaño de granos se puede llevar a cabo p.ej. mediante una difracción de rayos láser con un analizador de partículas de la entidad Malvern tales como p.ej. el Mastersizer 2000.

Para la producción de la solución acuosa de una sal de magnesio se utilizan unos compuestos de magnesio, que son solubles en agua o que por medio de la adición de un ácido se convierten en compuestos solubles en agua. De manera preferida, como sales se emplean los nitratos. De manera también preferida se emplean unas soluciones de

sales de magnesio, que como sales de magnesio contienen las sales de unos ácidos inorgánicos fuertes, tales como por ejemplo el nitrato de magnesio hexahidrato o el fosfato de magnesio heptahidrato. La solución acuosa de carácter ácido de una sal de un metal alcalino y/o de un metal alcalino-térreo que se emplea tiene de manera preferida un valor del pH más pequeño que 6, de manera preferida desde más pequeño que 6 hasta 3, y de manera especialmente preferida de desde 5,5 hasta 3,5. La determinación del valor del pH se puede llevar a cabo p.ej. con ayuda de un electrodo de vidrio o de un papel indicador. Si la solución de sal tiene un valor del pH, que es mayor o igual que 6, entonces el valor del pH se puede ajustar por medio de la adición de un ácido, de manera preferida del ácido cuya sal de metal alcalino y/o metal alcalino-térreo en la solución está presente. De manera preferida, cuando la solución de metal alcalino y/o metal alcalino-térreo contiene como sales los nitratos, como el ácido se emplea el ácido nítrico. El contenido de magnesio de la sal de magnesio que se emplea es de manera preferida de 0,1 a 3 moles/l, de manera preferida de 0,5 a 2,5 moles/l.

El tratamiento en la etapa a) puede efectuarse de diferentes maneras, que son apropiadas para poner en contacto el alumosilicato con la solución de la sal de magnesio. Unos posibles métodos de tratamiento son p.ej. los de impregnación, empapamiento, rociadura o riego del silicato de magnesio con la solución de la sal de magnesio. Puede ser ventajoso que el tratamiento del alumosilicato se efectúe de tal manera que la solución de sal de magnesio pueda actuar sobre el alumosilicato por lo menos durante 0,1 a 5 h de manera preferida durante 0,5 a 2 h. Un tal período de tiempo de actuación puede ser en particular ventajoso cuando el tratamiento se efectúe por sencilla impregnación.

En una forma de realización preferida de la etapa a) del procedimiento conforme al invento, el tratamiento de un alumosilicato, en particular de cuerpos moldeados de alumosilicatos con la solución de sal de magnesio puede efectuarse por ejemplo mediante una impregnación en vacío en una instalación de impregnación en vacío que es apropiada para ello. En el caso de este modo de realizar el tratamiento, el alumosilicato es primeramente puesto en vacío en la instalación de impregnación en vacío. A continuación, la solución de la sal de magnesio es aspirada hasta por encima del borde superior de la carga a granel del soporte, de manera tal que todo el alumosilicato quede cubierto con la solución. Después de un período de tiempo de actuación, que de manera preferida es de 0,1 a 10 h, de manera más preferida de 0,5 a 2 h, la solución que no había sido absorbida por el soporte es descargada.

En otra forma preferida adicional de la etapa a) del procedimiento conforme al invento el tratamiento de un alumosilicato, en particular de unos cuerpos moldeados de alumosilicatos con la solución de una sal de metal alcalino y/o de metal alcalino-térreo se puede efectuar por ejemplo por rociadura o riego del alumosilicato,. De manera preferida la rociadura o el riego del alumosilicato con la solución de magnesio se efectúa rociando o vertiendo la solución sobre el alumosilicato que está girando dentro de un tambor. El tratamiento puede efectuarse de una sola vez es decir que al alumosilicato se le añade al comienzo en una sola etapa toda la cantidad de la solución de sal de magnesio. La solución de la sal, sin embargo, también puede ser añadida dosificadamente en pequeñas porciones por rociadura o riego, siendo el periodo de tiempo de la adición de manera preferida de 0,1 a 10 h y de manera más preferida de 1 a 3 h. La cantidad de la solución de la sal es dimensionada de manera preferida de forma tal que toda la solución sea absorbida por el alumosilicato. En particular la impregnación, sin embargo también la rociadura o respectivamente el riego pueden efectuarse en unos usuales equipos técnicos, tales como por ejemplo unos mezcladores cónicos o unos mezcladores intensivos, tal como se ofrecen p.ej. por la entidad Eirich.

El tratamiento del alumosilicato con la solución de la sal de magnesio en la etapa a) puede efectuarse en una sola etapa o en varias etapas parciales. En particular, es posible llevar a cabo el tratamiento en dos o más etapas parciales. En cada una de las etapas parciales individuales, se puede emplear en cada caso la misma solución de una sal de magnesio o sino, en cada etapa parcial, se puede emplear una solución de una sal de magnesio que es diferente en cuanto a la concentración. Por ejemplo, al alumosilicato, en primer lugar, se le puede añadir solamente una parte de la solución de sal de magnesio, y, eventualmente, después de una desecación intermedia, a la misma o a otra temperatura se le puede añadir la cantidad restante de la solución empleada de la sal de magnesio. No solamente es posible que la etapa a) se lleve a cabo en dos o más etapas parciales. Asimismo, es posible que el procedimiento comprenda varias etapas a). También en este caso se pueden emplear en las diferentes etapas a) unas soluciones de una sal de magnesio iguales o diferentes en lo que se refiere a la concentración.

El tratamiento en la etapa a) se puede llevar a cabo de manera preferida a una temperatura de 10 a 120 ºC, de manera preferida de 10 a 90 ºC, de manera especialmente preferida de 15 a 60 ºC y de manera muy especialmente preferida a una temperatura de 20 a 40 ºC.

Puede ser ventajoso que en la etapa a) se le añadan o respectivamente se le añadan y entremezclen uno o varios aditivo(s) al alumosilicato o respectivamente a la solución de la sal de magnesio. Tales aditivos pueden ser p.ej. unos agentes aglutinantes, unos agentes de deslizamiento o unos agentes auxiliares de conformación. Un apropiado agente aglutinante puede ser p.ej. una boehmita o pseudo-boehmita, tal como se ofrece bajo la denominación de Disperal (una boehmita con un contenido formal de Al_2O_3 de aproximadamente 77 % en masa) de la entidad Sasol Deutschland GmbH. Si la boehmita, en particular el Disperal, se añade como agente aglutinante, ésta se añade de manera preferente en forma de un gel, que se puede obtener p.ej. mediante incorporación con agitación de 197

partes en masa de Disperal en 803 partes en masa de un ácido nítrico acuoso al 1,28 % en masa, una agitación a fondo a 60 ºC durante 3 h, un enfriamiento a la temperatura ambiente y una reposición del agua que eventualmente se haya evaporado. Como agente auxiliar de la conformación se pueden emplear por ejemplo unos ácidos silícicos, en particular unos ácidos silícicos pirógenos, tal como se pueden comercializar p.ej. por la entidad Degussa AG bajo la denominación de Aerosil, unas bentonitas, unas arcillas, un caolín, una caolinita, una arcilla de bola (en inglés ball clay) y otros materiales que resultan habituales para ello para un experto en la especialidad. Como agentes de deslizamiento, cuyo empleo puede ser ventajoso para la mejorada formación de tabletas, se puede añadir por ejemplo grafito.

La adición de uno o varios de los aditivos más arriba mencionados en la etapa a) puede efectuarse de diferentes maneras. En particular, la adición puede efectuarse durante el tratamiento del alumosilicato con la solución de la sal de magnesio. Por ejemplo, el alumosilicato, el aditivo y la solución de la sal de magnesio se pueden cargar dentro de un equipo técnico y a continuación mezclar íntimamente. Otra posibilidad distinta consiste en mezclar primeramente el alumosilicato con el aditivo y a continuación añadir la solución de la sal de magnesio. En otra variante adicional, al alumosilicato se le pueden añadir dosificadamente al mismo tiempo el aditivo y la solución de la sal de magnesio. La adición puede efectuarse en cada caso de una sola vez, en porciones o por atomización. El período de tiempo de la adición es de manera preferida de menos que 5 h, de manera más preferida de menos que 3 h. Puede ser ventajoso entremezclar posteriormente la mezcla durante 0,1 a 10 h, de manera preferida durante 0,5 a 3 h.

El procedimiento de producción para el catalizador empleado de manera preferente tiene por lo menos una etapa b) de procedimiento, en la que el alumosilicato tratado con una solución de una sal de un metal alcalino y/o alcalino-térreo es calcinado. La calcinación se efectúa de manera preferida en la corriente gaseosa, por ejemplo en una corriente gaseosa, que contiene p.ej. aire, nitrógeno, dióxido de carbono y/o uno o varios gases nobles o que se compone de uno o varios de estos componentes. De manera preferida, la calcinación se efectúa mediando utilización de aire como una corriente gaseosa.

La calcinación en la etapa b) de procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 200 a 1.000 ºC, de manera más preferida de 300 a 800 ºC. La calcinación se efectúa de manera preferida durante un período de tiempo de 0,1 a 10 horas, de manera más preferida de 1 a 5 horas. De manera especialmente preferida la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 1.000 ºC, de manera preferida de 300 a 800 ºC durante 0,1 a 10 horas, de manera más preferida durante 1 a 5 horas.

De manera preferida la calcinación técnica se puede llevar a cabo en un horno de cuba. Sin embargo, la calcinación se puede llevar a cabo también en otros conocidos equipos técnicos tales como por ejemplo unos aparatos calcinadores de capa fluidizada, unos hornos tubulares rotatorios o unos hornos de parrillas.

Puede ser ventajoso que entre las etapas a) y b) se lleve a cabo una etapa c), en la que el alumosilicato tratado con una solución de una sal de magnesio es secado. La desecación en la etapa c) puede efectuarse a una temperatura de 100 a 140 ºC. De manera preferida, la desecación se efectúa en la corriente gaseosa. La desecación puede llevarse a cabo por ejemplo en una corriente gaseosa que se compone p.ej. de aire, nitrógeno, dióxido de carbono y/o de uno o varios gases nobles o de uno o varios de estos componentes. Mediante la etapa intermedia de la desecación después del tratamiento con una solución de una sal de un metal alcalino y/o alcalino-térreo y antes de la calcinación se puede conseguir que al realizar la calcinación no se pongan en libertad unas grandes cantidades de vapor de agua de ninguna clase. Además de ello, mediante la desecación se puede impedir que mediante el agua que se evapora espontáneamente al efectuar la calcinación se destruya la forma del catalizador.

Dependiendo de cuál sea la forma deseada, en la que debe presentarse el catalizador, puede ser ventajoso adaptar de manera correspondiente el procedimiento de producción mediante unas adicionales etapas de procedimiento. Si con el procedimiento se debe producir por ejemplo un catalizador en forma de polvo, entonces el alumosilicato se puede emplear en forma de un polvo de alumosilicato y tratar p.ej. en un mezclador cónico con la solución de la sal de magnesio (p.ej. por impregnación), opcionalmente secar y a continuación calcinar. Un catalizador en forma de polvo se puede producir sin embargo también mediante el recurso de que un cuerpo moldeado de catalizador es elaborado por molienda y tamizado para dar un catalizador en forma de polvo.

Los cuerpos moldeados de catalizador se pueden presentar por ejemplo en forma de cordones, bolas, nódulos o tabletas. Con el fin de llegar al catalizador conformado (cuerpo moldeado de catalizador), de un modo dependiente de la respectiva variante de conformación, junto a las etapas de procedimiento de tratamiento, desecación y calcinación, se pueden llevar a cabo otras etapas de procedimiento, tales como p.ej. una conformación, una molienda o un tamizado. Unos agentes auxiliares de conformación se pueden incorporar en el proceso en diferentes lugares. La producción de los cuerpos moldeados de catalizador se puede efectuar de diferentes maneras:

En una primera variante de realización unos cuerpos moldeados de catalizador, en particular unos cuerpos moldeados de catalizador conformes al invento se pueden obtener mediante el recurso de que unos cuerpos moldeados de alumosilicatos se tratan con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, opcionalmente se secan y a continuación se calcinan.

En una segunda forma de realización, un cuerpo moldeado de catalizador se puede obtener mediante el recurso de que un polvo de alumosilicato se trata en primer lugar con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, luego eventualmente se seca y a continuación se calcina, y seguidamente el polvo obtenido de catalizador se elabora mediante unos procedimientos usuales en la tecnología tales como por ejemplo una compactación, una extrusión, una nodulización, una compresión de tabletas, una granulación o un revestimiento para dar unos cuerpos moldeados de catalizador. Los aditivos necesarios para la conformación, tales como p.ej. unos agentes aglutinantes u otros materiales auxiliares, se pueden añadir en tal caso en diferentes sitios en el proceso de producción, así, p.ej. en la etapa a) del procedimiento. En el caso de la producción de un cuerpo moldeado a partir de un polvo de alumosilicato como material de partida se puede partir de unos polvos con diversos tamaños medios de granos y una diversa distribución de tamaños de granos. De manera preferida, para la producción de cuerpos moldeados se emplea un polvo de alumosilicato, en el que un 95 % de las partículas tiene un tamaño de granos de 5 a 100 µm, de manera preferida de 10 a 30 µm y de manera especialmente preferida de 20 a 30 µm (determinado por difracción de rayos láser, véase más arriba).

En una tercera forma de realización del procedimiento, unos nódulos del catalizador se pueden obtener mediante el recurso de que en la etapa a) del procedimiento un polvo de alumosilicato se trata con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, opcionalmente se seca (en la etapa c) del procedimiento) y a continuación se calcina en la etapa b) del procedimiento, y el polvo de catalizador que se ha obtenido de esta manera se noduliza, p.ej. en un mezclador Eirich, mediando la adición de agentes aglutinantes, y los nódulos obtenidos se secan durante otra etapa c) del procedimiento y a continuación se calcinan en otra etapa b) del procedimiento.

En una cuarta forma de realización del procedimiento de producción se pueden obtener unos nódulos del catalizador mezclando en la etapa a) del procedimiento un polvo de alumosilicato, un agente aglutinante y una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, y nodulizando el polvo de alumosilicato obtenido de esta manera p.ej. en un mezclador Eirich, y secando los nódulos húmedos obtenidos en la etapa c) del procedimiento y a continuación calcinándolos en la corriente gaseosa en la etapa b) del procedimiento.

En una quinta forma de realización del procedimiento de producción se pueden obtener unas tabletas del catalizador mediante el recurso de que en la etapa a) del procedimiento se mezclan un polvo de alumosilicato, un agente aglutinante, opcionalmente unos agentes de deslizamiento y una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, y el polvo de alumosilicato tratado de esta manera se noduliza p.ej. en un mezclador Eirich para dar unos micronódulos que tienen de manera preferida un diámetro medio de 0,5 a 10 mm, de manera más preferida de 1 a 5 mm y de manera especialmente preferida de 1 a 3 mm (la determinación de los tamaños de granos puede efectuarse p.ej. mediante un análisis granulométrico) y los nódulos húmedos obtenidos de esta manera se secan en la etapa c) del procedimiento y a continuación opcionalmente se calcinan en la corriente gaseosa en la etapa b) del procedimiento. Los nódulos obtenidos pueden luego, en el caso de que en la etapa a) esto no se haya realizado todavía, ser mezclados con un agente de deslizamiento, tal como p.ej. un grafito, y a continuación prensados a la forma de tabletas en una prensa de tabletas usual en el comercio, p.ej. en una prensa de cursor rotatorio. Las tabletas, luego en el caso de que todavía no se hubiera llevado a cabo ninguna etapa b) de procedimiento, se pueden calcinar u opcionalmente calcinar posteriormente en la etapa b) del procedimiento.

En una sexta forma de realización del procedimiento conforme al invento unas tabletas del catalizador se obtienen mediante el recurso de que unos catalizadores del tipo de cuerpos moldeados previamente conformados, tal como se pueden obtener p.ej. en forma de nódulos en la forma de realización tres o cuatro, se muelen y el granulado o polvo obtenido se tamiza, de manera tal que se obtiene un granulado de catalizador que es apto para ser prensado a la forma de tabletas, y a este granulado se le añade y entremezcla un agente de deslizamiento. El granulado producido previamente de esta manera puede a continuación ser prensado a la forma de tabletas. Las tabletas, entonces, caso de que todavía no se hubiera llevado ninguna etapa b) del procedimiento, se pueden calcinar en la etapa b) del procedimiento. Puede suprimirse la adición a la mezcla de un agente de deslizamiento, cuando ya se hubo añadido un agente de deslizamiento al realizar la producción de los nódulos, p.ej. en la etapa a) del procedimiento.

En una séptima forma de realización del procedimiento conforme al invento se pueden producir con el catalizador unos materiales o soportes revestidos. En el caso de esta forma de realización se producirá en primer lugar un polvo de catalizador mediante el recurso de que la etapa a) del procedimiento un polvo de alumosilicato se trata con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, opcionalmente se seca (en la etapa c) del procedimiento) y opcionalmente se calcina (en la etapa b) del procedimiento). El polvo de catalizador que se ha obtenido de esta manera es suspendido a continuación en un agente de suspensión, tal como p.ej. agua o un alcohol, pudiéndose añadir a la suspensión eventualmente un agente aglutinante. La suspensión producida de este modo puede luego ser aplicada sobre cualquier material arbitrario. Después de la aplicación, opcionalmente se secará (en la etapa c) del procedimiento) y a continuación se calcinará (en la etapa b) del procedimiento). De esta manera se pueden poner a disposición unos materiales o soportes que están revestidos con el catalizador preferido. Tales materiales o soportes pueden ser p.ej. unas placas o telas metálicas, tal como se pueden utilizar como construcciones internas en unos reactores o unas columnas, en particular en unas columnas de destilación reactiva, o también en forma de bolas metálicas, de vidrio o cerámicas o de bolas de óxidos inorgánicos.

En una octava forma de realización del procedimiento de producción unos materiales extrudidos del catalizador, en particular del catalizador conforme al ,invento, se pueden obtener mediante el recurso de que en la etapa a) del procedimiento se mezclan un polvo de alumosilicato, una solución acuosa de carácter ácido de una sal de un metal alcalino y/o alcalino-térreo, unos agentes aglutinantes, por ejemplo el Disperal y otros agentes auxiliares de conformación que son usuales para la extrusión, por ejemplo unas arcillas tales como una bentonita o una atapulgita en un amasador o mezclador Eirich y se extruden en una extrusora para dar unos materiales extrudidos que de manera preferida tienen un diámetro medio de 0,5 a 10 mm, de manera preferida de 1 a 5 mm y de manera especialmente preferida de 1 a 3 mm y los materiales extrudidos húmedos obtenidos se secan opcionalmente en la etapa c) del procedimiento y a continuación se calcinan en la corriente gaseosa en la etapa b) del procedimiento

El procedimiento conforme al invento para la preparación de unas isoolefinas, en particular del isobuteno, por desdoblamiento de unos alcoholes terciarios o alquil-terc.-alquil-éteres en la fase gaseosa en presencia de un catalizador sólido, se puede llevar a cabo en todos los apropiados reactores, que tienen una zona de reacción (zona de catalizador) que contiene el catalizador, la cual está separada en el espacio de una envoltura de calentamiento, a través de la que circula el medio portador de calor. De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor de placas, en un reactor tubular, en varios reactores tubulares conectados en paralelo entre sí o en un reactor de haces de tubos. De manera preferida el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos.

Se ha de hacer mención al hecho de que los cuerpos huecos, dentro de los cuales está situado el catalizador, no deben ser solamente unos tubos en el modismo usual del lenguaje. Los cuerpos huecos pueden también tener unas secciones transversales que no sean circulares. Ellos pueden ser por ejemplo elípticos o triangulares.

Los materiales utilizados para la construcción del reactor, en particular el material que separa a la zona de reacción con respecto de la envoltura de calentamiento, tiene de manera preferida un alto coeficiente de conductividad térmica (mayor que 40 W/(m • K)). De manera preferida, como el material con un alto coeficiente de conductividad térmica se emplea hiero o una aleación de hierro, tal como p.ej. un acero.

Si el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos, entonces los tubos individuales tienen de manera preferida una longitud de 1 a 15 m, de manera más preferida de 3 a 9 m y de manera especialmente preferida de 5 a 9 m. Los tubos individuales en un reactor de haces de tubos que se emplea en el procedimiento conforme al invento tienen de manera preferida un diámetro interno de 10 a 60 mm, de manera más preferida de 20 a 40 mm y de manera especialmente preferida de 24 a 35 mm. Puede ser ventajoso que los tubos individuales del reactor de haces de tubos que se emplea en el procedimiento conforme al invento tengan un espesor de la pared de los tubos de 1 a 4 mm, de manera preferida de 1,5 a 3 mm.

En un reactor de haces de tubos empleado en el procedimiento conforme al invento, los tubos están preferiblemente dispuestos en paralelo. De manera más preferida, los tubos están dispuestos uniformemente. La disposición de los tubos puede ser p.ej. cuadrada, triangular o rómbica. Se prefiere especialmente una disposición, en la que los puntos de centro unidos virtualmente de tres tubos contiguos recíprocamente forman un triángulo equilátero, es decir que los tubos tienen la misma distancia entre ellos. De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos en el que los tubos tienen entre sí una distancia de 3 a 15 mm, de manera especialmente preferida de 4 a 7 mm.

El procedimiento conforme al invento se hace funcionar de manera preferida de modo tal que los compuestos de la Fórmula I esté situado en el intervalo de 70 a 98 %, en particular en el intervalo de 90 a 95 %.

El presente invento se refiere en particular a la preparación de isobuteno y de metanol por desdoblamiento del MTBE. El reactor que se hace funcionar conforme al invento puede ser un componente integral del procedimiento para la preparación del isobuteno a partir de un MTBE de calidad técnica. Tales procedimientos ya sido descritos frecuentemente en el estado de la técnica.

Las mezclas de desdoblamiento pueden ser elaboradas de un modo, p.ej. tal como se ha descrito en el estado de la técnica. Un modo preferido de la elaboración se describirá seguidamente.

Con el fin de elaborar la mezcla de productos de desdoblamiento, esta mezcla de productos de desdoblamiento es separada en una primera etapa de destilación en una corriente de cabeza que contiene una isoolefina y en una corriente de sumidero que contiene un compuesto de la Fórmula I que no ha reaccionado. La separación por destilación del producto de desdoblamiento en una corriente de cabeza que contiene una isoolefina y en una corriente de sumidero que contiene un compuesto de la Fórmula I que no ha reaccionado se efectúa en por lo menos una columna, de manera preferida exactamente en una columna de destilación.

Una columna de destilación empleada de manera preferente en la separación por destilación tiene de manera preferida de 20 a 55 escalones teóricos de separación, de manera preferida de 25 a 45 y de manera especialmente

preferida de 30 a 40 escalones teóricos de separación. La relación de reflujo, dependiendo del número de escalones realizado, de la composición del material de descarga del reactor y de las purezas necesarias del material destilado y del producto de sumidero es, de manera preferida más pequeña que 5, de manera más preferida más pequeña que 1. La presión de funcionamiento de la columna se puede ajustar de manera preferida entre 0,1 y 2,0 $MPa_{(abs)}$. Con el fin de ahorrarse un compresor, puede ser ventajoso hacer funcionar la columna a una presión más baja que la presión con la que se hace funcionar el reactor de desdoblamiento. Con el fin de poder condensar el isobuteno frente a un agua de refrigeración, se necesita una presión de aproximadamente 0,5 $MPa_{(abs)}$. Si el desdoblamiento se hace funcionar por ejemplo a una presión de 0,65 $MPa_{(abs)}$, puede ser ventajoso que la destilación se lleve a cabo a una presión de funcionamiento de 0,55 a 0,6 $MPa_{(abs.}$ Para el calentamiento del evaporador se puede emplear p.ej. un vapor a 0,4 MPa. El producto de sumidero contiene de manera preferida el compuesto de la Fórmula I, que no ha reaccionado, un alcohol o agua, así como eventualmente unos productos secundarios tales como por ejemplo el diisobuteno y/o el 2-metoxi-butano. El producto de cabeza es de manera preferida una isoolefina, en particular un isobuteno con una pureza mayor que 95 % en masa, referida al producto de cabeza total.

Opcionalmente, la elaboración de la mezcla de productos de desdoblamiento se puede llevar a cabo en por lo menos una columna ejecutada como una columna de destilación reactiva. Esta forma de realización del procedimiento conforme al invento tiene la ventaja de que el grado de conversión de un compuesto de la Fórmula I en todo el procedimiento se puede aumentar mediante el recurso de que una parte del compuesto de la Fórmula I que no ha reaccionado en el desdoblamiento se desdobla en la parte de reacción de la columna de destilación reactiva para dar una isoolefina y un alcohol o respectivamente agua.

Como catalizadores se pueden emplear en la parte de reacción de la columna de destilación reactiva todos los catalizadores, que son apropiados para el desdoblamiento de compuestos de la Fórmula I. De manera preferida, como catalizadores se emplean unos catalizadores de carácter ácido. Un conjunto especialmente preferido de catalizadores de carácter ácido para el empleo en la parte de reacción de la columna de destilación reactiva son unas resinas sólidas intercambiadores de iones de carácter ácido, en particular las que tienen grupos de ácidos sulfónicos. Unas apropiadas resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido son, por ejemplo, las que se producen por sulfonación de unos materiales condensados de un fenol y un aldehído o de unos cooligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de los compuestos vinílicos aromáticos que están destinados a la preparación de cooligómeros son: estireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno, vinil-etil-benceno, metil-estireno, vinil-cloro-benceno, vinil-xileno y divinil-benceno. En particular los cooligómeros, que se forman mediante una reacción del estireno con el divinilbenceno se utilizan como el compuesto precursor para la producción de resinas intercambiadoras de iones con grupos de ácidos sulfónicos. Las resinas se pueden producir en forma de un gel, macroporosa o en forma de esponja. Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, la porosidad, la estabilidad, el hinchamiento o respectivamente la contracción y la capacidad de intercambio, se pueden hacer variar mediante el proceso de producción.

En la parte de reacción de la columna de destilación reactiva, las resinas intercambiadoras de iones se emplean en su forma de H o por lo menos parcialmente en la forma de H. Unas resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno y divinilbenceno se adquieren, entre otros, bajo los siguientes nombres comerciales: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 46, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, K2611, K2621, OC 1501.

El volumen de poros de las resinas intercambiadoras de iones empleadas es de manera preferida de 0,3 a 0,9 ml/g, en particular de 0,5 a 0,9 ml/g. El tamaño de granos de la resina es de manera preferida de 0,3 mm a 1,5 mm, de manera más preferida de 0,5 mm a 1,0 mm. La distribución de tamaños de granos se puede escoger más estrecha o más ancha. Así, por ejemplo se pueden emplear unas resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy uniforme (resinas monodispersas). La capacidad del intercambiador de iones es, referida a la forma de suministro, de manera preferida de 0,7 a 2,0 eq/l, en particular de 1,1 a 2,0 eq/l.

En la parte de reacción de una columna ejecutada opcionalmente como columna de destilación reactiva, el catalizador puede estar o bien integrado en la empaquetadura, tal como por ejemplo en unas empaquetaduras KataMax® (tal como se describen en el documento EP 0 428 265) o KataPak® (tal como se describen en el documento EP 0 396 650 o en el documento de modelo de utilidad alemán DE 298 07 007.3 U1), o puede estar aplicado por polimerización sobre unos cuerpos moldeados (tal como se describen en el documento US 5.244.929).

De manera preferida, la columna de destilación reactiva tiene por encima de la empaquetadura del catalizador una zona de separación puramente por destilación. De manera preferida, la zona tiene por encima de la empaquetadura del catalizador de 5 a 25, en particular de 5 a 15 escalones teóricos de separación. La zona de separación situada por debajo del catalizador comprende de manera preferida de 5 a 35, de manera preferida de 5 a 25 escalones teóricos de separación. La afluencia a la columna de destilación reactiva puede efectuarse por encima o por debajo, de manera preferida por encima de la zona de catalizador.

La conversión química del compuesto de la Fórmula I en una isoolefina y un alcohol o respectivamente agua se efectúa en la destilación reactiva de manera preferida en un intervalo de temperaturas de 60 a 140 ºC, de manera

preferida a 80 hasta 130 ºC, de manera especialmente preferida a 90 hasta 110 ºC (temperatura en la zona de la columna en la que se encuentra situado el catalizador; la temperatura del sumidero puede estar situada en un valor manifiestamente más alto).

Para la presión de funcionamiento de la columna de destilación reactiva se pueden escoger en principio unas condiciones de funcionamiento similares a las que se presentan para la ejecución más arriba descrita como pura columna de destilación. Así, de manera preferida se ajusta una presión de funcionamiento de la columna de destilación reactiva de 0,1 a 1,2 $MPa_{(abs)}$. Con el fin de ahorrarse un compresor, puede ser ventajoso hacer funcionar la columna a una presión más baja que la presión, con la que se hace funcionar el reactor de desdoblamiento. Con el fin de poder condensar el isobuteno frente al agua de refrigeración,, se necesita una presión de aproximadamente 0,5 $MPa_{(abs)}$. Si el desdoblamiento se hace funcionar por ejemplo a una presión de 0,65 $MPa_{(abs)}$, puede ser ventajoso que la destilación reactiva se lleve a cabo por una presión de funcionamiento de 0,55 a 0,6 $MPa_{(abs)}$. Para el calentamiento del evaporador se puede emplear p.ej. un vapor a 0,4 MPa

La carga hidráulica en la empaquetadura catalítica de la columna es de manera preferida de 10 % a 110 %, de manera preferida de 20 % a 70 % de su carga en el punto de inundación. Como la carga hidráulica de una columna de destilación se entiende la solicitación técnica dinámica uniforme de la sección transversal de la columna por medio de la corriente másica de vapor ascendente y la corriente másica de líquido en reflujo. El límite superior de la carga caracteriza a la carga máximo por medio del vapor y del líquido de reflujo, por encima de la cual el efecto de separación disminuye como consecuencia del arrastre conjunto o del estancamiento del líquido de reflujo mediante la corriente de vapor ascendente. El límite inferior de la carga caracteriza a la carga mínima por debajo de la cual disminuye o se desmorona el efecto de separación como consecuencia de una circulación irregular o un funcionamiento en vacío de la columna – p.ej. de los platos (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik" [operaciones unitarias básicas de la técnica de procesos químicos], página 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

También en el caso de una ejecución de la columna como una columna de destilación reactiva se obtiene de manera preferida un producto de sumidero que contiene un compuesto de la Fórmula I que no ha reaccionado y un alcohol o respectivamente agua así como eventualmente unos productos secundarios, tales como por ejemplo una diisoolefina. El producto de cabeza contiene de manera preferida una isoolefina con una pureza mayor que 95 % en masa.

El producto de cabeza, que se obtiene en el caso de esta destilación y que, de manera preferida, se compone de una isoolefina en una proporción mayor que 95 % en masa se puede emplear directamente como producto vendible o se puede purificar ulteriormente.

Puesto que el isobuteno forma con el metanol un azeótropo mínimo, el producto de cabeza que se ha obtenido en la primera etapa de destilación contiene, junto con el producto principal isobuteno, en particular el metanol. Como otros componentes pueden estar contenidos en el producto de cabeza, p.ej. el dimetil-éter, que puede haberse formado p.ej. por condensación de metanol, y unos butenos lineales (el 1-buteno, el cis-2-buteno, el trans-2-buteno), que pueden haberse formado p.ej. por descomposición del 2-metoxi-butano, y agua.

A partir del producto de cabeza, una parte del dimetil-éter se puede separar opcionalmente ya en la etapa de destilación, haciendo funcionar el condensador junto a la columna de destilación o respectivamente junto a la columna de destilación reactiva como un condensador parcial. En éste se puede condensar la fracción que está contenida en el producto de cabeza y se puede retirar en forma gaseosa una parte del dimetil-éter que está contenido en el producto de cabeza.

Unas calidades de isoolefinas habituales para el mercado, en particular unas calidades de isobuteno, están de manera usual prácticamente libres de un alcohol, en particular de metanol. El metanol puede ser separado a partir del producto de cabeza que se ha obtenido en la primera etapa de destilación de acuerdo con unos procedimientos en sí conocidos, por ejemplo por extracción. La extracción de metanol a partir del producto de cabeza se puede llevar a cabo con agua o con una solución acuosa como agente de extracción, p.ej. en una columna de extracción. De manera preferida, la extracción se lleva a cabo con agua o con una solución acuosa en una columna de extracción, que tiene de manera preferida de 4 a 16 escalones teóricos de separación. De manera preferida el agente de extracción se conduce a través de la columna de extracción en contracorriente con respecto a la corriente que se ha de extraer. La extracción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 15 a 50 ºC, de manera preferida de 25 a 40 ºC. Por ejemplo, en el caso de la utilización de una columna de extracción con más de 6 escalones teóricos de separación, que se hace funcionar a una presión de 0,9 $MPa_{(abs)}$ y a una temperatura de 40 ºC, se puede obtener una isoolefina que está saturada con agua, en particular un isobuteno que tiene un contenido de la isoolefina o respectivamente un contenido del isobuteno de por encima de 99 % en masa.

El extracto con agua que contiene metanol, que se ha obtenido al realizar la extracción, puede ser separado por destilación en agua y en metanol. El agua puede ser devuelta al escalón de extracción como agente de extracción. El metanol se puede usar para usuales síntesis técnicas, por ejemplo para esterificaciones o eterificaciones.

La corriente húmeda de la isoolefina o respectivamente del isobuteno procedente de la columna de extracción se puede elaborar en otra columna de destilación por separación de agua y opcionalmente de dimetil-éter para dar una isoolefina o respectivamente el isobuteno seca/o. La isoolefina o respectivamente el isobuteno seca/seco se obtiene en tal caso como producto de sumidero. En el sistema de condensación, por la cabeza de la columna después de una separación de fases se pueden retirar agua en forma líquida y dimetil-éter en forma gaseosa. Una columna de destilación, empleada de manera preferida para la desecación, tiene de manera preferida de 30 a 80 escalones teóricos de separación, de manera preferida de 40 a 65 escalones teóricos de separación. La relación de reflujo es, en dependencia del número de escalones realizado y de la necesaria pureza de la isoolefina o respectivamente del isobuteno, de manera preferida más pequeña que 60, de manera más preferida más pequeña que 40. La presión de funcionamiento de esta columna de destilación, empleada para la desecación, puede ser ajustada de manera preferida entre 0,1 y 2,0 $MPa_{(abs)}$.

Una elaboración del isobuteno por extracción y destilación se ha descrito de manera detallada p.ej. en el documento DE 102 38 370. De manera preferida, a partir de la corriente de cabeza que contiene una isoolefina o respectivamente el isobuteno, que se ha obtenido en la primera etapa de destilación, se puede separar el metanol por extracción y a partir de la isoolefina o respectivamente del isobuteno que se ha extraído se pueden separar por destilación el dimetil-éter y agua.

Si con el procedimiento conforme al invento se prepara el isobuteno, éste p.ej. se puede emplear para la preparación del cloruro de metalilo, de los metalil-sulfonatos, del ácido metacrílico o metacrilato de metilo. En particular puede ser ventajoso, cuando se separen a partir del producto de desdoblamiento tanto el metanol como también el isobuteno, emplear tanto el metanol como también el isobuteno para la preparación del metacrilato de metilo. Un tal procedimiento para la preparación del metacrilato de metilo ha sido descrito por ejemplo en el documento EP 1 254 887, al que se remite expresamente.

El producto de sumidero que se ha obtenido en la primera etapa de destilación, contiene el compuesto de la Fórmula I, que no ha reaccionado en el desdoblamiento (p.ej. el MTBE) y la mayor parte del alcohol o respectivamente del agua que ha resultado al realizar el desdoblamiento del compuesto de la Fórmula I. El producto de sumidero puede ser devuelto directamente al desdoblamiento o sino elaborado en una segunda etapa de destilación. De manera preferida, a partir del producto de sumidero de la primera etapa de destilación, en una segunda etapa de destilación se puede separar por destilación la mayor parte del alcohol y el resto se puede devolver por lo menos parcialmente al desdoblamiento.

Si en el procedimiento conforme al invento se emplean unas columnas, éstas pueden estar provistas de construcciones internas que están constituidas p.ej. a base de platos, construcciones internas rotatorias, cargas a granel irregulares y/o empaquetaduras ordenadas.

En el caso de los platos de las columnas pueden pasar a emplearse p.ej. los siguientes tipos:
Platos con taladros o rendijas en la placa de plato.
Platos con manguitos o chimeneas, que están recubiertos por campanas, caperuzas o casquetes.
Platos con taladros en la placa de plato, que están recubiertos por válvulas móviles.
Platos con construcciones especiales.

En unas columnas con construcciones internas rotatorias, la fracción de reflujo puede ser atomizada, p.ej. mediante unos embudos rotatorios, o esparcida con ayuda de un rotor en forma de una película sobre una pared tubular calentada.

En el procedimiento conforme al invento, tal como ya se ha dicho, se pueden emplear unas columnas que tienen unas cargas a granel irregulares con diferentes cuerpos de relleno. Los cuerpos de relleno se pueden componer de casi todos los materiales técnicos, en particular de acero, acero inoxidable, cobre, carbono, loza, porcelana, vidrio o materiales sintéticos y pueden adoptar las más diferentes formas en particular la forma de esferas, anillos con superficies lisas o perfiladas, anillos con puentes internos o perforaciones en las paredes, anillos de red de alambre, cuerpos de sillas de montar y espirales.

Unas empaquetaduras con una geometría regular u ordenada se pueden componer p.ej. a base de chapas o telas. Unos ejemplos de tales empaquetaduras son las empaquetaduras de materiales tejidos y telas Sulzer Gewebepackungen BX a base de un metal o un material sintético, los empaquetaduras laminares de Sulzer Lamellenpackungen Mellapak a base de chapa metálica,las empaquetaduras de alto rendimiento de Sulzer tales como Mella-pakPlus, unos empaquetaduras estructuradas de Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) y Kühni (Rombopak).

El isobuteno que se ha obtenido de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se puede usar para las finalidades que se han mencionado en el prefacio.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento, sin restringir la amplitud de uso, que se establece a partir de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones de esta patente.

Ejemplos:

Ejemplo a: Producción de un cuerpo moldeado de alumosilicato

500 g de un polvo de alumosilicato (fabricante: Grace Davison, tipo: Davicat O 701, con un contenido formal de Al_2O_3: 13 % en masa, un contenido formal de SiO_2: 76 % en masa, un contenido formal de Na_2O: 0,1 % en masa, una pérdida por calcinación a 850 ºC: aproximadamente 11 %), 363 g de un gel de Disperal (contenido formal de Al_2O_3: 15,6 %), que se obtiene mediante incorporación con agitación de 197 g de Disperal, que es una boehmita que tiene un contenido formal de Al_2O_3 de 77 % en masa, de la entidad Sasol Deutschland GmbH, en 803 g de un ácido nítrico acuoso al 1,28 % en masa, una subsiguiente agitación a fondo, en cuyo caso el gel que se forma es constantemente cizallado y de esta manera mantenido en un estado capaz de fluir, dentro de un recipiente tapado durante 3 h a 60 ºC, un enfriamiento del gel a la temperatura ambiente y un reemplazo del agua que eventualmente se ha evaporado, y 370 g de agua totalmente desalinizada (en alemán VE-Wasser) se mezclaron en primer lugar a fondo entre sí en un mezclador intensivo de la entidad Eirich. A continuación se efectuó una nodulización en el mezclador intensivo de la entidad Eirich, en cuyo caso en el transcurso de 30-40 minutos se obtuvieron unos nódulos redondeados uniformemente con un diámetro de aproximadamente 1 a 3 mm. Los nódulos húmedos fueron secados en primer lugar a 120 ºC en una corriente de aire y a continuación calentados a 550 ºC con una velocidad de 2 ºK/min y a esta temperatura fueron calcinados durante 10 h en una corriente de aire. Los nódulos de alumosilicato que se habían producido de esta manera contenían formalmente 76 % en masa de Al_2O_3 y 24 % en masa de SiO_2. Por lo demás, el catalizador producido contenía 0,12 % en masa de unos compuestos de sodio (calculados como el óxido de sodio). La composición de los nódulos de alumosilicato se calculó a partir de la cantidad y de la composición de las sustancias de partida. Los nódulos de alumosilicato tenían un volumen de poros, determinado con el método de ciclohexano que más arriba se ha descrito, de 1,15 ml/g.

Ejemplo b: Producción de un catalizador conformado (de acuerdo con el invento)

A partir del agua VE y del nitrato de magnesio hexahidrato se produjo una solución de impregnación que tenía un contenido de magnesio de 4,7 % en masa. El valor del pH de esta solución fue de 5,1. Por medio de una impregnación en vacío, una fracción tamizada del soporte de alumosilicato producido en el Ejemplo 1 (con un diámetro: 1,0 mm - 2,8 mm) se impregnó con la solución de nitrato de magnesio de carácter ácido. Para esto, los nódulos se llenaron dentro de un tubo de vidrio y éste se puso en vacío durante unos 30 minutos (en el vacío de una bomba de trompa de chorros de agua de aproximadamente 25 hPa). A continuación la solución de impregnación fue aspirada desde abajo hasta por encima del borde superior de la carga a granel de cuerpos sólidos. Después de un período de tiempo de actuación de aproximadamente 15 minutos, la solución que no había sido absorbida por el soporte se descargó. Los nódulos húmedos se secaron en primer lugar en una corriente de aire a 140 ºC hasta llegar a la constancia del peso y a continuación se calentaron a 450 ºC con una velocidad de 3 ºK/min y a esta temperatura se calcinaron durante 12 h. El catalizador producido se componía formalmente de 68 % en masa de dióxido de silicio, de 21 % en masa de óxido de aluminio y de 11 % en masa de óxido de magnesio. Por lo demás, el catalizador producido contenía 0,11 % en masa de unos compuestos de sodio, (calculados como el óxido de sodio). La composición del catalizador se calculó a partir de la cantidad y de la composición de las sustancias de partida así como de la solución de impregnación que se había escurrido. Las cantidades de sodio eran una parte componente del alumosilicato empleado en el Ejemplo 1. El volumen de poros, determinado con el método de ciclohexano más arriba descrito, fue de 1,1 ml/g.

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

En un reactor tubular de laboratorio hecho de un acero inoxidable, que estaba provisto de una doble envoltura, se llevaron a cabo unos experimentos para el ensayo a largo plazo del catalizador. El reactor fue llenado completamente con un catalizador de acuerdo con el Ejemplo b que tenía una distribución de tamaños de granos comprendidos entre 1 y 2,8 mm. Esto correspondía a una masa del catalizador de 283 g. Para el calentamiento del medio de reacción se empleó el Marlotherm SH de la entidad Sasol Olefins & Surfactants GmbH. El educto se condujo en tal caso a través del tubo y el Marlotherm SH se condujo en isocorriente a través de la envoltura. Los experimentos se llevaron a cabo mediando ajuste de las condiciones que se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de ensayo en el Ejemplo 1

Temperatura de entrada del Marlotherm	[ºC]	220
Temperatura de salida del Marlotherm	[ºC]	218 -219
Temperatura de entrada del educto	[ºC]	220
WHSV	[h^{-1}]	9,6
Presión	[MPa]	0,7

WHSV = acrónimo de weight hourly space velocity = velocidad espacial horaria en peso

En estas condiciones se alcanzó para el grado de conversión del MTBE un valor inicial de 22 % y una temperatura mínima en el interior del tubo de 164 ºC. La selectividad para el isobuteno estaba situada en un 99,99 %. Durante 4.000 horas el grado de conversión disminuyó a 2,5 % permaneciendo igual la selectividad.

Ejemplo 2 (conforme al invento)
En un reactor tubular de laboratorio hecho de un acero inoxidable, provisto con una doble envoltura a base de acero inoxidable se llevaron a cabo unos experimentos para el ensayo a largo plazo del catalizador. El reactor fue llenado completamente con un catalizador de acuerdo con el Ejemplo b que tenía una distribución de tamaños de granos comprendidos entre 1 y 2,8 mm. Esto correspondía a una masa del catalizador de 283 g. Para el calentamiento del medio de reacción se empleó el Marlotherm SH de la entidad Sasol Olefins & Surfactants GmbH en isocorriente dentro de la doble envoltura. Los experimentos se llevaron a cabo mediando ajuste de las condiciones que se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de ensayo en el Ejemplo 2

Temperatura de entrada del Marlotherm	[ºC]	250
Temperatura de salida del Marlotherm	[ºC]	250
Temperatura de entrada del educto	[ºC]	250
WHSV	[h^{-1}]	1,6
Presión	[MPa]	0,7

En estas condiciones se alcanzó para el grado de conversión del MTBE un valor inicial de 85 % y una temperatura mínima en el interior del tubo de 218 ºC. La selectividad para el isobuteno estaba situada en un 99,98 %. Durante 4.000 horas el grado de conversión se disminuyó a 70 % permaneciendo igual la selectividad.

La comparación de los resultados de los Ejemplos 1 y 2 mostró que mediante el modo de procedimiento conforme al invento se pudo aumentar manifiestamente la duración en estado útil del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de unas isoolefinas con 4 hasta 6 átomos de C por desdoblamiento de unos compuestos de la Fórmula I

R_1-O-R_2 (I)

con R_1 = un radical alquilo terciario que tiene de 4 a 6 átomos de carbono y R_2 = H o un radical alquilo, en la fase gaseosa en presencia de un catalizador sólido en el intervalo de temperaturas de 200 a 400 ºC a una presión de 0,1 a 1,2 MPa en un reactor, que está provisto de una envoltura de calentamiento y que es calentado con un medio portador de calor líquido,
caracterizado por que
el desdoblamiento se lleva a cabo de manera tal que el descenso de la temperatura en la zona del catalizador en cualquier sitio arbitrario es más pequeño que 50 ºC en relación con la temperatura de entrada, por que la mezcla de reacción en el reactor y el medio portador de calor en la envoltura circulan en isocorriente a través del reactor y por que la diferencia de temperaturas del medio portador de calor entre el sitio de afluencia en el reactor y el sitio de salida desde el reactor es ajustada a menos que 40 ºC.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado por que
como compuestos de la Fórmula I se emplean el terc.-butanol, el metil-terc.-butil-éter, el etil-terc.-butil-éter y/o el terc.-amil-metil-éter.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado por que
se emplea una mezcla de por lo menos dos compuestos de la Fórmula I.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3,
caracterizado por que
como una mezcla de compuestos de la Fórmula I se emplea una mezcla que contiene terc.-butanol y metil-terc.-butil-éter.

5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado por que
el descenso de temperaturas en la zona del catalizador es más pequeño que 30 ºC.

6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5,
caracterizado por que
el medio portador de calor se conduce en la envoltura de calentamiento del reactor con una temperatura que es más alta en 10 a 30 ºC que la temperatura del educto que circula en el reactor.

7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6,
caracterizado por que
como catalizadores sólidos se emplean unos óxidos metálicos, unos óxidos mixtos metálicos, unos ácidos sobre unos soportes de óxidos metálicos o unas sales metálicas o mezclas de ellos.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,
caracterizado por que
se emplean unos catalizadores sólidos que tienen un tamaño medio de granos de 2 a 4 mm.

9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8,
caracterizado por que
cuando como un compuesto I se emplea el MTBE, éste es desdoblado en presencia de un catalizador, que se compone de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio, para dar isobuteno y metanol.

10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9,
caracterizado por que
el procedimiento se lleva a cabo en un reactor tubular, un reactor de haces de tubos o un reactor de placas.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,
caracterizado por que
el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11,
caracterizado por que
el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos, cuyos tubos individuales tienen una longitud de 1 a 15 m.

13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 hasta 12,
caracterizado por que
el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos, cuyos tubos individuales tienen un diámetro interno de 10 a 60 mm.

14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 hasta 13,
caracterizado por que
el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos, cuyos tubos individuales tienen un espesor de la pared de los tubos de 1 a 4 mm.

15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 hasta 14,
caracterizado por que
el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de haces de tubos, en el que los tubos tienen una distancia entre ellos de 3 a 15 mm.