

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 507**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 41/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2007 E 07112253 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 1900713**

54 Título: **Un procedimiento para el desdoblamiento del metil-terc.-butil-éter**

30 Prioridad:

29.08.2006 DE 102006040431

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

19.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WINTERBERG, MARKUS;
LUH, WALTER;
SANTIAGO FERNANDEZ, SILVIA;
NIERLICH, FRANZ;
HOUBRECHTS, STEPHAN;
MASCHMEYER, DIETRICH;
ZANTHOFF, HORST-WERNER y
BÜSCHKEN, WILFRIED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 560 507 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

Un procedimiento para el desdoblamiento del metil-terc.-butil-éter

- 5 El isobuteno es 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, y unos/as aldehídos de C₅, ácidos carboxílicos de C₅, alcoholes de C₅ y olefinas de C₅ ramificados/as. Por lo demás, él se emplea como un agente de alquilación, en particular para la síntesis de unos compuestos terc.-butil-aromáticos, y como un producto intermedio para la producción de unos peróxidos. Además de ello, el isobuteno se puede utilizar como un compuesto precursor para la preparación del ácido metacrílico y de unos ésteres del mismo.
- 10 En unas corrientes técnicas el isobuteno se presenta frecuentemente en común con unos hidrocarburos de C₄ saturados e insaturados. A partir de estas mezclas, el isobuteno no puede ser separado rentablemente a causa de la pequeña diferencia entre los puntos de ebullición o respectivamente del muy pequeño factor de separación entre el isobuteno y el 1-buteno por destilación. Por lo tanto, el isobuteno se recupera usualmente a partir de unas mezclas
- 15 técnicas de hidrocarburos mediante el recurso de que el isobuteno es convertido químicamente en un derivado, que se puede separar fácilmente con respecto de la mezcla de hidrocarburos que ha quedado remanente, y de que el derivado aislado es desdoblado de retorno para formar el isobuteno y unos agentes de derivatización.
- Usualmente, el isobuteno es separado a partir de unas fracciones de corte de C₄, por ejemplo de la fracción de C₄ de un aparato craqueador con vapor de agua, de la siguiente manera. Después de la eliminación de la mayor parte de los hidrocarburos múltiples veces insaturados, principalmente del butadieno, mediante una (destilación con)
- 20 extracción o una hidrogenación selectiva para formar unos butenos lineales, la mezcla remanente (material refinado I o fracción craqueada de C₄ hidrogenada) se hace reaccionar con un alcohol o con agua. En el caso de la utilización de metanol, a partir del isobuteno resulta el metil-terc.-butil-éter (MTBE) y en el caso del empleo de agua resulta el terc.-butanol (TBA). Después de su separación, ambos productos pueden ser desdoblados para dar el isobuteno, como reversión de su formación.
- 25 El MTBE es más barato que el TBA, puesto que la conversión química de hidrocarburos que contienen isobuteno con metanol es más fácil que la que se produce en grandes cantidades con agua y MTBE como componentes de combustibles de motores de ciclo Otto. La recuperación del isobuteno a partir del MTBE es por lo tanto potencialmente más rentable que la realizada a partir del TBA, si estuviera a disposición para el desdoblamiento del MTBE un procedimiento similarmente bueno al utilizado para el desdoblamiento de TBA.
- 30 El desdoblamiento del MTBE puede ser llevado a cabo en la fase líquida, en las fases gaseosa y líquida o en la fase gaseosa en presencia de unos catalizadores de carácter ácido. De manera indiferente de cuál sea la fase en la que se lleva a cabo el desdoblamiento, resultan, aún cuando en diferente medida, unos productos secundarios. Por ejemplo, a partir del isobuteno que resulta al realizar el desdoblamiento, mediante una dimerización u oligomerización catalizada en condiciones ácidas se forman unos indeseados componentes de C₈ y C₁₂. En el caso
- 35 de los indeseados componentes de C₈ se trata principalmente del 2,4,4-trimetil-1-penteno y del 2,4,4-trimetil-2-penteno, que en lo sucesivo se compendian como diisobuteno (DIB). Además de ello, una parte del metanol que resulta al realizar el desdoblamiento se puede convertir químicamente en el dimetil-éter.
- Por motivos económicos (bajo precio; alta disponibilidad) para la preparación del isobuteno por desdoblamiento del MTBE, no se utiliza un MTBE muy puro, tal como por ejemplo el MTBE/S de la entidad Oxeno Olefinchemie GmbH,
- 40 cuya preparación se describe en el documento de la solicitud de patente internacional WO 2004/007412 A1, sino un MTBE en una calidad técnica usual (calidad para combustibles). Un MTBE técnico contiene como componentes secundarios, en la mayor parte de los casos, unas olefinas C₈, por ejemplo las más arriba mencionadas, el 2-metoxibutano, que ha resultado en el caso de la síntesis del MTBE a partir de butenos lineales y metanol, TBA, metanol y eventualmente unos hidrocarburos de C₄ C₅.
- 45 Los componentes arrastrados con el MTBE empleado y los productos secundarios, que resultan al realizar el desdoblamiento, deben de ser separados con respecto del isobuteno y/o de unas corrientes de retorno, de manera tal que una gran parte de los costos del procedimiento (inversiones de capital; costos de funcionamiento) recaiga sobre la parte de tratamiento.
- Se conocen diferentes procedimientos para la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE.
- 50 En el documento de patente europea EP 0 302 336, se recupera isobuteno por desdoblamiento del MTBE en una columna, que es una combinación de un recipiente con sistema de agitación, una columna de destilación y una columna de extracción. El catalizador de carácter ácido está disponible en la circulación por el sumidero. El MTBE es alimentado en la circulación por el sumidero. Una parte de la circulación por el sumidero es retirada. El isobuteno en bruto es extraído con agua dentro de la columna. El extracto acuoso, que contiene metanol, es retirado por encima

del sumidero. Como producto de cabeza está contenido el isobuteno. El material descargado desde el sumidero es devuelto después de haberse retirado una cantidad parcial.

En el documento EP 0 068 785 se reivindica un procedimiento en el que el desdoblamiento del MTBE se efectúa en un recipiente con sistema de agitación que se hace funcionar de una manera continua. En este caso, el catalizador de carácter ácido es suspendido en el educto (= producto de partida). A partir de la mezcla de reacción que se ha de separar por destilación, se separa el isobuteno a través de una columna como un producto de cabeza. El producto de sumidero es devuelto en parte al recipiente con sistema de agitación. La otra parte es separada dentro de un sistema de dos columnas en una corriente que contiene MTBE, que es devuelta al recipiente con sistema de agitación, y en metanol, que es retirado como una corriente lateral. No se expone cómo los componentes secundarios se separan en el MTBE empleado y los productos secundarios formados.

En el documento de patente alemana DE 32 10 435, el MTBE es desdoblado con una columna de destilación reactiva. Como producto de cabeza se obtiene una mezcla de isobuteno con pequeñas cantidades de metanol y trazas de diisobuteno. El producto de sumidero de la columna de destilación reactiva es separado dentro de una columna de destilación en una corriente que contiene MTBE, que es devuelta a la columna de destilación reactiva, y en un producto de sumidero, que se compone de metanol. No se muestra cómo son separados los productos secundarios.

En los documentos EP 0 633 048, DE 100 20 943 y DE 101 11 549 se reivindica la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE en una columna de destilación reactiva. No se divulga la separación de componentes secundarios a partir de la mezcla de desdoblamiento.

Otro procedimiento adicional para el desdoblamiento del MTBE en una columna de destilación reactiva es conocido a partir del documento de patente británica GB 2096604A. A partir de la cabeza de la columna de destilación reactiva se retira una mezcla de isobuteno, metanol y diisobuteno. A partir del sumidero de la columna de destilación reactiva se retira una mezcla de metanol y MTBE, que es separada ulteriormente, en una columna de destilación colocada detrás, en metanol y en una mezcla de metanol y MTBE, siendo devuelta esta última a la destilación reactiva.

Es común a todos los procedimientos de desdoblamiento por destilación reactiva de MTBE el hecho de que el desdoblamiento se efectúa en la fase líquida.

En los documentos de patente alemana DE 102 27 350 y DE 102 27 351 se describen unos procedimientos para la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa. En ambos procedimientos, el producto de desdoblamiento es extraído después de una condensación con agua. Como extracto se obtiene una mezcla de agua y metanol, que es separada por destilación en metanol y agua. El material refinado se compone de isobuteno, MTBE que no ha reaccionado y componentes secundarios. Esta mezcla es separada por destilación en un producto de cabeza, que contiene isobuteno con pequeñas cantidades de dimetil-éter y en un producto de sumidero, que se compone de MTBE y componentes secundarios. Acerca de la utilización o respectivamente del tratamiento de la resultante mezcla de MTBE no se dan pormenores de ningún tipo.

En el documento de patente de los EE.UU. US 6.049.020 se describe, entre otras cosas, la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE. A partir del producto de reacción, mediante una extracción con agua, se elimina el metanol. El material refinado remanente es separado por destilación en un producto de cabeza, que contiene isobuteno, y en un producto de sumidero, que se compone del MTBE que no ha sido convertido químicamente y componentes secundarios. No se describe el tratamiento de la mezcla de MTBE. En los documentos US 6.072.095 y US 6.143.936, el tratamiento del producto de desdoblamiento se efectúa de una manera análoga. La resultante mezcla de MTBE con los componentes secundarios no es sometida a tratamiento, y puede ser introducida en una instalación para la preparación de MTBE.

En los procedimientos conocidos para la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE, a causa del alto gasto, se prescinde de una separación de productos secundarios desde el MTBE que no ha sido convertido químicamente. La corriente de MTBE con los productos secundarios después de la retirada de una cantidad parcial es devuelta al desdoblamiento y/o desplazada a una instalación de MTBE dispuesta delante. En cualquier circunstancia, en el caso de los procedimientos conocidos se disminuye el rendimiento de isobuteno, referido a la cantidad de MTBE que ha sido alimentada a la instalación de preparación de isobuteno.

Una misión del presente invento fue, por lo tanto, la puesta a disposición de un procedimiento alternativo para la preparación de isobuteno a partir de MTBE, en el que se mejore o respectivamente simplifique en particular el tratamiento del producto de sumidero que se ha obtenido al realizar la separación por destilación del producto de desdoblamiento.

De manera sorprendente, se encontró por fin que para el tratamiento de los productos de sumidero que se han obtenido al realizar la separación por destilación del producto de desdoblamiento se puede usar una columna destinada a la separación de compuestos que hierven a altas temperaturas a partir de la corriente que es aportada al desdoblamiento y que usualmente ya está presente, y que a esta columna se le puede aportar una corriente, que se obtiene mediante una separación del producto de sumidero, que se ha obtenido al separar el producto de desdoblamiento, en solamente una columna como un producto de cabeza.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa de acuerdo con la reivindicación 1.

El procedimiento tiene las siguientes ventajas: Mediante la etapa de destilación (a) se separan no solamente las olefinas de C₈, sino también el 2-metoxi-butano que está presente en el MTBE de calidad técnica. El material destilado (II) contiene por lo tanto solamente una pequeña cantidad de unos componentes, que podrían disminuir la actividad y el período de tiempo de estabilidad en estado útil del catalizador de desdoblamiento. Condicionado por la pequeña concentración del 2-metoxi-butano (MSBE) en el caso del desdoblamiento se puede formar, si es que puede formarse, solamente una pequeña cantidad de butenos lineales. Por consiguiente se puede preparar un isobuteno con una muy pequeña proporción de butenos lineales, en particular el 1-buteno. En la etapa (d) resulta el metanol en un estado tan puro que él se puede emplear para unas síntesis técnicas usuales, por ejemplo unas esterificaciones o eterificaciones. Por lo demás, en la etapa (d) se destila a través de la cabeza el diisobuteno que se ha formado como producto secundario en el desdoblamiento y se devuelve a la etapa de destilación (a). Por consiguiente, el diisobuteno que está presente en el MTBE empleado y el diisobuteno que se ha formado mediante la reacción se pueden separar en una etapa de destilación. La ventaja principal, junto a la pequeña inversión de capital, es el alto rendimiento de isobuteno, referido a la cantidad de MTBE que se aporta a la instalación. Esta ventaja es muy grande sobre todo cuando la instalación de preparación de isobuteno no es una parte de un complejo de producción, por ejemplo de un tratamiento de productos de C₄ con una síntesis de MTBE, sino que lo es de una instalación que emplea el MTBE suministrado (en inglés conocida como "stand alone plant").

Seguidamente se describirá el procedimiento a modo de ejemplo.

El procedimiento para la preparación de isobuteno por desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa se distingue por el hecho de que comprende las etapas de procedimiento siguientes

- a) separación por destilación de una corriente que contiene MTBE, que se compone del MTBE empleado (I), y de una corriente de retorno VIII, en cuyo caso se obtiene una corriente de cabeza (II) que contiene MTBE y una corriente de sumidero (III) que hierve a una temperatura más alta que el MTBE,
- b) desdoblamiento catalítico de la corriente de cabeza (II) que se ha obtenido en la etapa a) mediando obtención de un producto de desdoblamiento (IV),
- c) separación por destilación del producto de desdoblamiento (IV), que se ha obtenido en la etapa b), en una corriente de cabeza (V), que contiene más de 90 % en masa de isobuteno, y en una corriente de sumidero (VI), que contiene diisobuteno, MTBE así como más del 50 % del metanol que está contenido en el producto de desdoblamiento (IV),
- d) separación por destilación de la corriente de sumidero que se obtenido en la etapa c) en unas condiciones, en las que el metanol se obtiene como un producto de sumidero (VII) y el MTBE se obtiene en un producto de cabeza (VIII) en más de un 99 % y
- e) devolución del producto de cabeza (VIII) a la etapa a).

Etapas a) del procedimiento

En la etapa a) del procedimiento se separa una mezcla constituida a base de MTBE empleado (I), desde la que se han separado eventualmente unos hidrocarburos de C₄ y C₅, y a base del producto de cabeza de la columna K4 (VIII). La etapa a) del procedimiento sirve en particular para eliminar desde el proceso unos compuestos que hierven difícilmente, sobre todo el diisobuteno. La retirada en este lugar (delante del reactor de desdoblamiento en la etapa b) del procedimiento tiene la ventaja de que no llega a la etapa b) del procedimiento nada de isobuteno o llega solamente muy poca cantidad de diisobuteno. De esta manera, el catalizador es protegido contra un cubrimiento con diisobuteno, con lo cual se evita el peligro de la disminución de la actividad y del acortamiento de la duración de vida útil del catalizador. Una misión adicional de esta columna puede ser la separación parcial o completa de 2-metoxi-butano (MSBE); puesto que el MSBE puede ser desdoblado en el reactor (R) para formar butenos lineales y metanol; los butenos lineales pueden perjudicar a las especificaciones del isobuteno especialmente en el caso de una alta concentración.

La separación por destilación de la corriente que contiene MTBE en una corriente de cabeza (II), que contiene MTBE, y en una corriente de sumidero (III), que contiene unos compuestos que hierven a una temperatura más alta que el MTBE, de acuerdo con la etapa a) del procedimiento, se efectúa en por lo menos una columna, de manera preferida exactamente en una columna de destilación.

En la columna, la corriente que contiene MTBE es preferiblemente destilado, siendo separados desde el MTBE los compuestos que hierven difícilmente, en particular el diisobuteno y/o el 2-metoxi-butano. Cuando en la columna se

debe de separar en particular solamente el diisobuteno (DIB), puede ser ventajoso que la columna contenga de 15 a 60 escalones teóricos de separación, de manera preferida de 20 a 55 y de manera preferida de 30 a 45 escalones teóricos de separación. La relación de reflujo, que es definida en el marco de la presente divulgación como el caudal másico de reflujo dividido por el caudal másico del material destilado, es ajustada, en dependencia del número de escalones que se realiza, de la composición del MTBE empleado y de la pureza necesaria, de manera preferida a un valor de 0,5 a 7, de manera más preferida de 1 a 4.

Si en la columna, en la etapa a) del procedimiento, se deben separar el DIB y adicionalmente el MSBE, la columna de destilación empleada tiene de manera preferida de 50 a 140 escalones teóricos de separación, de manera preferida de 60 a 120 y de manera muy especialmente preferida de 80 a 110. La relación de reflujo, en dependencia del número de escalones que se realiza, de la composición del MTBE empleado y de la pureza necesaria, que de manera preferible es de 1 a 20, de manera más preferible de 3 a 10.

Con el fin de aumentar la flexibilidad en lo que se refiere a la calidad del MTBE empleado (I) y a la pureza necesaria del isobuteno preparado, puede ser especialmente ventajoso prever una columna, con la que se puedan separar ambas sustancias, es decir una columna que de manera preferida tenga de 50 a 140 escalones teóricos de separación. Incluso aunque no fuese necesaria la separación del MSBE, la columna más grande no debe de constituir ninguna desventaja, puesto que una parte de la más alta inversión de capital para la columna más grande se puede compensar mediante un ahorro de energía (por disminución de la relación de reflujo).

La presión de funcionamiento, independientemente de que deba separarse solamente el DIB o adicionalmente el MSBE, ha de ser de manera preferida de 0,1 a 2,0 MPa_(abs). El desdoblamiento del producto de cabeza (II) en el reactor de desdoblamiento se efectúa en la fase gaseosa a una presión elevada. Por consiguiente, puede ser ventajoso llevar a cabo la destilación a una presión más alta, haciéndose funcionar el condensador de cabeza en este caso de manera preferida como un condensador parcial y siendo retirado el producto de cabeza (II) en forma de vapor. Si la presión de reacción en el reactor de desdoblamiento es por ejemplo de 0,7 MPa_(abs), entonces la presión de destilación debería ser de manera preferida de por lo menos 0,75 MPa_(abs). En el caso de unas presiones de funcionamiento mayores que 1,3 MPa_(abs), con el calor de condensación se puede generar un vapor ND, con el que se pueden calentar otras columnas del procedimiento. Para el calentamiento de la columna, según sea la presión de funcionamiento que se escoja, se puede emplear vapor de agua o un aceite portador de calor. El producto de sumidero (III) juntamente con los compuestos que hierven difícilmente, tales como p.ej. el 2-metoxi-butano y el diisobuteno, puede contener también MTBE. Esta mezcla puede ser aprovechada térmicamente, ser usada como material de partida empleado para una instalación de producción de gas de síntesis o, después de la hidrogenación, se puede utilizar como componente de materiales de propulsión o combustibles.

La composición del material de afluencia a la columna, es decir la mezcla de las corrientes I y VIII, puede variar dependiendo del MTBE empleado (I) y del grado de conversión del MTBE en el reactor de desdoblamiento (R) (de paso directo). En el caso del empleo de un MTBE, que corresponde a la típica calidad de la entidad Oxeno y en el caso de un grado de conversión del MTBE, que está situado entre 50 y 95 %, la corriente de afluencia a la columna (p.ej. la K1) contiene entre 85 y 97 % en masa del MTBE, y el contenido de metanol está situado entre 2 y 12 % en masa. El contenido de diisobuteno está situado entre 1.500 y 5.000 ppm en masa, y el contenido de 2-metoxi-butano está situado entre 3.500 y 5.000 ppm en masa. Como otros componentes están contenidos, entre otros, butanol terciario, agua y butenos lineales.

El producto de sumidero (III) de la columna (p.ej. la K1) contiene los compuestos que hierven a altas temperaturas diisobuteno y 2-metoxi-butano así como MTBE. Si en la columna se debe de separar predominantemente el diisobuteno, el contenido de MTBE en el producto de sumidero puede ser reducido a unos valores más pequeños que 25 % en masa. Si adicionalmente se debe de separar el 2-metoxi-butano, a causa de las pequeñas diferencias de puntos de ebullición entre el 2-metoxi-butano y el MTBE, se admitirá convenientemente un contenido mayor del MTBE en el producto de sumidero, entre 60 y 85 % en masa, con el fin de reducir el gasto necesario para la separación.

La composición del producto de cabeza (II) de la columna (p.ej. la K1), que se aporta a la etapa b) del procedimiento, puede variar dependiendo del MTBE empleado (I), del grado de conversión del MTBE en el reactor de desdoblamiento (R) (de paso directo) y el material de alimentación para la separación en la etapa a) del procedimiento pueden variar. En el caso del empleo de un MTBE, que corresponde a la típica calidad de Oxeno (véanse las sustancias de partida) y un grado de conversión del MTBE que está situado entre 50 y 95 %, el producto de cabeza (II) contiene de manera preferida entre 85 y 98 % en masa de MTBE, el contenido de metanol está situado de manera preferida entre 2 y 12 % en masa. El producto de cabeza está de manera preferida casi exenta de diisobuteno. El contenido de 2-metoxi-butano se puede ajustar dependiendo del modo de funcionamiento de la columna, de manera preferida de 1.000 ppm en masa a 1,5 % en masa. Como otros componentes pueden estar contenidos en el producto de cabeza (II), entre otros, el terc.-butanol, agua y unos butenos lineales.

Cuando con el procedimiento conforme al invento se debe de preparar un isobuteno, que debe de contener una concentración previamente establecida de butenos lineales, p.ej. una concentración de butenos lineales más

pequeña que 1.000 ppm en masa, puede ser ventajoso ajustar el contenido de 2-metoxi-butano en la corriente de cabeza (II) a diferentes valores por variación de las condiciones de destilación. Según sea el grado de desdoblamiento del MTBE en el reactor R conectado posteriormente pueden ser admisibles en la corriente de cabeza (II) diferentes concentraciones de 2-metoxi-butano. Si se pretende una conversión lo más completa que sea posible del MTBE que está contenido en la corriente (II) dentro del reactor R, el contenido de 2-metoxi-butano en la corriente (II) no debería subir por encima de 1.000 ppm en masa, con el fin de respetar la especificación del isobuteno de menos que 1.000 ppm en masa de butenos lineales; puesto que, en el caso de una conversión completa del MTBE, la relación del 2-metoxi-butano al MTBE corresponde de manera aproximada a la relación de los butenos lineales al isobuteno en el producto de desdoblamiento. Si, por el contrario, en el reactor R se ajusta un más pequeño grado de conversión del MTBE, la concentración de 2-metoxi-butano en la corriente (II) puede ser de más que 1.000 ppm en masa, puesto que el MTBE es desdoblado con más rapidez que el 2-metoxi-butano. Conforme al invento, la separación por destilación se lleva a cabo en la etapa a) de tal manera que la corriente (II) obtenida tiene una concentración de 2-metoxi-butano, referida al MTBE, más pequeña que 2.500 ppm en masa.

La relación de la velocidad de desdoblamiento del MTBE a la del 2-metoxi-butano puede ser dependiente, junto a las condiciones del desdoblamiento, también del catalizador que se utilice. Las concentraciones de 2-metoxi admisibles en el material destilado (II) para la consecución de unos valores límites previamente establecidos para la concentración de 2-butenos en el isobuteno, se pueden determinar mediante sencillos experimentos previos en el caso de un catalizador y de un grado de conversión previamente establecidos. Por ejemplo, en el caso de la utilización de unos catalizadores tal como se describirán más adelante, que formalmente se componen de óxido de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio, en el caso de unos grados de conversión del MTBE de 85 a 95 % es admisible una concentración de 2-metoxi-butano hasta de 2.500 ppm en masa, en particular una de 2.000 ppm en masa (en cada caso referida al MTBE), sin perjudicar a la especificación del isobuteno.

Etapas b) del procedimiento

En el procedimiento conforme al invento, el desdoblamiento del MTBE se efectúa en la fase gaseosa. De manera preferida, el desdoblamiento del MTBE se efectúa a una temperatura situada en el intervalo de 200 a 400 °C, de manera preferida de 230 a 350 °C.

Para el desdoblamiento del MTBE se pueden emplear todos los catalizadores de carácter ácido que se conozcan, los cuales sean apropiados para el desdoblamiento del MTBE. Como catalizadores de carácter ácido se pueden utilizar unos óxidos metálicos, unos óxidos metálicos mixtos, en particular los que contienen óxido de silicio u óxido de aluminio, unos ácidos como soportes de óxidos metálicos o unas sales metálicas.

De manera preferida, el desdoblamiento en la etapa b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, que tiene una actividad, en relación con el desdoblamiento del MTBE, que es mayor por lo menos en un 1 %, de manera preferida en un 5 % y de manera especialmente preferida en un 10 % que la actividad en lo que se refiere al desdoblamiento del 2-metoxi-butano. La actividad del catalizador puede ser determinada de una manera sencilla mediante el recurso de que una mezcla de MSBE y MTBE se lleva a reaccionar en condiciones estacionarias en presencia del catalizador escogido y a continuación el producto de reacción obtenido se analiza en relación con el MTBE y el MSBE que no se han convertido químicamente.

De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento para el desdoblamiento del MTBE en la fase gaseosa se utilizan unos catalizadores que formalmente se componen de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio. Tales catalizadores han sido descritos p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. 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 contienen formalmente óxido de magnesio, óxido de aluminio y dióxido de silicio, y que contienen una proporción de óxido de magnesio de 0,5 a 20 % en masa, de manera preferida de 5 a 15 % en masa y de manera especialmente preferida de 10 a 15 % en masa, una proporción de óxido de aluminio de 4 a 30 % en masa, de manera preferida de 10 a 20 % en masa y una proporción de dióxido de silicio de 60 a 95 % en masa, de manera preferida de 70 a 90 % en masa. Puede ser ventajoso que el catalizador, junto al óxido de magnesio, contenga un óxido de metal alcalino. Éste se puede seleccionar p.ej. entre el Na_2O y el K_2O . De manera preferida el catalizador contiene el Na_2O como óxido de metal alcalino. El catalizador empleado preferentemente tiene de manera preferida una superficie 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 es aplicado como una masa activa sobre un soporte entonces solamente la masa activa tiene una superficie específica según BET que está situada en el intervalo mencionado. El material constituido a base de un catalizador y un soporte puede tener, por el contrario, dependiendo de la naturaleza del soporte, una superficie específica según BET que se desvía manifiestamente, en particular una superficie según BET más pequeña.

El volumen de poros del catalizador es de manera preferida de 0,5 a 1,3 ml/g , y de manera más preferida de 0,65 a 1,1 ml/g . El volumen de poros es determinado de manera preferida mediante el método del ciclohexano. En el caso de este método, la muestra que se ha de ensayar es secada en primer lugar a 110 °C hasta llegar a la constancia del peso. A continuación, aproximadamente 50 ml de la muestra pesada inicialmente con una exactitud de 0,01 g se

lleen dentro de un tubo de impregnación secado hasta alcanzar la constancia del peso, de manera tal que en el lado inferior tenga un orificio de salida con un grifo esmerilado. El orificio de salida está cubierto con una pequeña plaquita constituida a base de polietileno, con lo que se evita 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 una manera estanca al aire. A continuación, el tubo de impregnación se une con una bomba de trompa de agua, el grifo esmerilado se abre y a través del chorro de agua se establece en el tubo de impregnación un vacío de 20 mbar. El vacío puede ser comprobado con ayuda de un aparato medidor del vacío que está conectado en paralelo. Después de 20 min, el grifo esmerilado se cierra y el tubo de impregnación puesto en vacío se une a continuación con un colector de carga previa de ciclohexano en el que se ha dispuesto previamente un volumen medido exactamente de ciclohexano, de tal manera que, por apertura del grifo esmerilado se succiona ciclohexano desde el colector de carga previa dentro del tubo de impregnación. El grifo esmerilado permanece abierto durante tanto tiempo hasta que toda la muestra esté inundada con ciclohexano. A continuación el grifo esmerilado se cierra de nuevo. Después de 15 min, el tubo de impregnación se ventila cuidadosamente y el ciclohexano que no ha sido absorbido se descarga en el colector de carga previa. El ciclohexano que está adherido en el tubo o respectivamente en el orificio de salida o en la unión con el colector de carga previa de ciclohexano, se puede transportar al colector de carga previa a través de una conducción de ventilación mediante un único y cuidadoso golpe de presión a partir de una pera de succión. Se anota el volumen del ciclohexano que está presente en el colector de carga previa. El volumen de poros se establece a partir del volumen de ciclohexano que se ha absorbido, que se determina a partir del volumen de ciclohexano en el colector de carga previa antes de la medición menos el volumen de ciclohexano en el colector de carga previa después de la medición, dividido por la masa de la muestra investigada.

El diámetro medio de poros del catalizador (que se determina de manera preferida apoyándose en la norma DIN 66133) 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 más preferida por encima de un 70 % del volumen total de poros (igual a la suma del volumen de poros de los poros que tienen un diámetro de poros mayor o igual que 3,5 nm, que se ha determinado con una porosimetría de mercurio según la norma DIN 66133) del catalizador corresponde a unos poros que tienen 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 diámetro medio de granos (determinado por medio de un análisis granulométrico) de 10 µm a 10 mm, de manera preferida de 0,5 mm a 10 mm, de manera especialmente preferida un diámetro medio de granos de 1 a 5 mm. De manera preferida se emplean unos catalizadores sólidos, que tienen un diámetro medio de granos d_{50} de 2 a 4 mm, en particular de 3 a 4 mm.

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

El catalizador puede haber sido aplicado sobre un soporte, tal como p.ej. un soporte constituido por un metal, un material sintético o un material cerámico, de manera preferida sobre un soporte que es inerte con respecto a la reacción, en cuyo caso se debe de emplear el catalizador. En particular, el catalizador puede haber sido aplicado sobre un soporte metálico, tal como p.ej. una placa metálica o una tela metálica. Tales soportes equipados con el catalizador se pueden utilizar p.ej. como construcciones internas en reactores o en columnas de destilación reactiva. Los soportes pueden ser también unas esferas constituidas a base de metal, vidrio o material cerámico o unas esferas de óxidos inorgánicos. Si el catalizador ha sido aplicado sobre un soporte inerte, entonces la masa y la composición del soporte inerte no se toman en consideración al efectuar la determinación de la composición del catalizador.

Los catalizadores que se han de emplear de una manera especialmente preferida, formalmente óxido de magnesio, óxido de aluminio (Al_2O_3) y dióxido de silicio, se pueden producir con un procedimiento que comprende las etapas de A1) tratar un aluminosilicato con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio y B1) calcinar los aluminosilicatos tratados con una solución acuosa de una sal de magnesio. Por el concepto de aluminosilicatos deben de entenderse en tal caso unos compuestos que en lo esencial se componen formalmente a base de unas ciertas proporciones de óxido de aluminio (Al_2O_3) y de dióxido de silicio (SiO_2). Los aluminosilicatos pueden contener sin embargo también todavía pequeñas proporciones de unos óxidos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos. En el procedimiento se pueden emplear como aluminosilicatos también unas zeolitas tales como p.ej. una zeolita A, X, Y, USY o ZSM-5 o unas zeolitas amorfas (tales como por ejemplo la MCM 41 de Mobil Oil). Los aluminosilicatos empleados en el procedimiento pueden ser amorfos o cristalinos. Unos apropiados aluminosilicatos comerciales, que se pueden emplear como sustancias de partida en el procedimiento, son por ejemplo unos aluminosilicatos que se habían producido por precipitación, gelificación o pirólisis. En el procedimiento se emplean de manera preferida unos aluminosilicatos 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: una calcinación a 850 °C durante 1 h). La determinación de la composición de los aluminosilicatos empleados o respectivamente de los catalizadores obtenidos se puede efectuar

p.ej. mediante un análisis clásico, una disgregación de una masa fundida con bórax y un RFA (es decir, un análisis por fluorescencia de rayos X), un análisis por rayos X dispersivo de energía, una espectroscopia de llama (Al y Mg, no Si), una disgregación en húmedo y una subsiguiente ICP-OES (espectrometría por emisión óptica con un plasma de alta frecuencia acoplado inductivamente) o una espectroscopia por absorción atómica. Un aluminosilicato 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 aluminosilicato tal es ofrecido por la entidad Grace Davison, bajo la denominación de Davicat O 701.

El aluminosilicato se puede emplear en el procedimiento en las más diferentes formas. Así el aluminosilicato se puede emplear en forma de unos cuerpos moldeados tales como p.ej. tabletas, nódulos, granulados, cordones o cuerpos extrudidos. Sin embargo, el aluminosilicato se puede emplear también como un polvo de aluminosilicato. Como material de partida se puede partir de unos polvos que tienen un diverso tamaño medio de granos y una diversa distribución de tamaños de granos. De manera preferida, para la producción de cuerpos moldeados se emplea un polvo de aluminosilicato, 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 de los tamaños de granos se puede llevar a cabo p.ej. mediante una difracción de rayos láser con un dispositivo analizador de partículas de la entidad Malvern, tal 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, mediante la adición de un ácido, se convierten en unos compuestos que son solubles en agua. De manera preferida como las sales se emplean los nitratos. De manera más preferida se emplean unas soluciones de sales de magnesio que, como sales de magnesio, contienen las sales de ácidos inorgánicos fuertes tales como por ejemplo el nitrato de magnesio hexahidrato o el sulfato de magnesio heptahidrato. La solución acuosa de carácter ácido de sales de metales alcalinos y/o alcalino-térreos, que se ha empleado, 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 5,5 a 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 la sal tiene un valor del pH que es mayor o igual que 6, entonces el valor del pH se puede ajustar mediante la adición de un ácido, de manera preferida del ácido cuya sal de metal alcalino y/o alcalino-térreo está presente en la solución. De manera preferida, cuando la solución de una sal de metal alcalino y/o alcalino-térreo contiene como sales los nitratos y como ácido emplea el ácido nítrico. El contenido de magnesio de la solución empleada de una sal de magnesio es de manera preferida de 0,1 a 3 moles/l, de manera más preferida de 0,5 a 2,5 moles/l.

El tratamiento en la etapa A1) se puede efectuar de diferentes maneras, que sean apropiadas para poner en contacto al aluminosilicato con la solución de una sal de magnesio. Unos posibles métodos de tratamiento son p.ej. una impregnación, un empapamiento, una atomización o un riego del aluminosilicato con la solución de una sal de magnesio. Puede ser ventajoso que el tratamiento del aluminosilicato se efectúe de tal manera que la solución de una sal de magnesio pueda actuar sobre el aluminosilicato 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 ventajoso en particular cuando el tratamiento se efectúa por medio de un sencillo empapamiento.

En una forma preferida de realización de la etapa A1) del procedimiento, el tratamiento de un aluminosilicato, en particular de unos cuerpos moldeados de aluminosilicatos, con la solución de una sal de magnesio se puede efectuar por ejemplo mediante una impregnación en vacío en una instalación de impregnación en vacío que es apropiada para esto. En el caso de este modo de efectuar el tratamiento, el aluminosilicato se pone en vacío primeramente en la instalación de impregnación en vacío. A continuación, la solución de una sal de magnesio se succiona hasta quedar por encima del borde superior de la carga a granel del soporte, de manera tal que todo el aluminosilicato está cubierto con la solución. Después de un período de tiempo de actuación, que de manera preferida dura 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, se descarga.

En otra forma preferida de realización de la etapa A1) del procedimiento, el tratamiento de un aluminosilicato, en particular de unos cuerpos moldeados de un aluminosilicato, con la solución de un metal alcalino o y/o alcalino-térreo puede efectuarse por ejemplo por medio de una atomización o un riego del aluminosilicato. De manera preferida la atomización o el riego del aluminosilicato con la solución de una sal de magnesio se efectúa atomizando o regando la solución sobre el aluminosilicato que está girando dentro de un tambor. El tratamiento puede efectuarse de una sola vez, es decir que al aluminosilicato se le añade al comienzo, en una sola etapa, toda la cantidad de una sal de magnesio. La solución de una sal se puede añadir sin embargo también mediante una atomización o un riego en pequeñas porciones, siendo el período 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 sal se mide de manera preferida de tal manera que toda la solución es absorbida por el aluminosilicato. En particular, sin embargo, el empapamiento se puede llevar a cabo en unos usuales equipos técnicos tales como por ejemplo unos mezcladores cónicos o mezcladores intensivos, tal como los que se ofrecen p.ej. por la entidad Eirich.

El tratamiento del aluminosilicato con la solución de una sal de magnesio en la etapa A1) se puede efectuar 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 sin embargo en cada una de las etapas parciales se emplea una solución de una sal de magnesio que es diferente en lo referente a la concentración. Por ejemplo, al aluminosilicato se le puede añadir al principio solamente una parte de la solución de una sal de magnesio, eventualmente después de una desecación intermedia, a una temperatura igual o distinta, se le puede añadir la cantidad restante de la solución empleada de una sal de magnesio. No solamente es posible que la etapa A1) se lleve a cabo en dos o más etapas parciales. Asimismo es posible que el procedimiento tenga varias etapas A1). También en este caso se pueden emplear en las diferentes etapas A1) unas soluciones de una sal de magnesio que son iguales o diferentes en lo que se refiere a la concentración.

- 10 El tratamiento en la etapa A1) se puede llevar a cabo de manera preferida a una temperatura de 10 a 120 °C, de manera preferida de 10 a 90 °C, de manera especialmente preferida de 15 a 60 °C y de manera muy especialmente preferida a una temperatura de 20 a 40 °C.

- Puede ser ventajoso que en la etapa A1) uno o varios aditivos se añadan al, o respectivamente se mezclen con el aluminosilicato o respectivamente con la solución de una sal de magnesio. Tales aditivos pueden ser p.ej. unos agentes aglutinantes, unos agentes de deslizamiento o unos agentes auxiliares de la conformación. Un apropiado agente aglutinante puede ser p.ej. una boehmita o pseudo-boehmita, tal como p.ej. se ofrece bajo la denominación de Disperal (que es una boehmita con un contenido formal de Al_2O_3 de aproximadamente 77 % en masa) de la entidad Sasol Deutschland GmbH. Si se añade una boehmita, en particular la Disperal, como agente aglutinante, entonces ésta se añade de manera preferida en forma de un gel, que se puede obtener p.ej. mediante una introducción con agitación de 197 partes en masa de la Disperal en 803 partes en masa de un ácido nítrico acuoso al 1,28 % en masa, una agitación a fondo a 60 °C durante 3 h, un enfriamiento a la temperatura ambiente y una reposición del contenido de agua que eventualmente se haya evaporado. Como agentes auxiliares de la conformación se pueden emplear p.ej. unos ácidos silícicos, en particular unos ácidos silícicos pirógenos tal como los que se venden p.ej. por la entidad Degussa AG bajo la denominación de Aerosil, unas bentonitas, unas arcillas, un caolín, una caolinita, una arcilla esférica (en inglés ball clay) y otras sustancias que son habituales en este contexto para un experto en la especialidad. Como agentes de deslizamiento, cuyo empleo puede ser ventajoso para realizar una producción mejorada de tabletas, se puede añadir por ejemplo un grafito.

- La adición de uno o varios de los aditivos más arriba mencionados en la etapa A1) puede efectuarse de diferentes maneras. En particular, la adición se puede efectuar durante el tratamiento del aluminosilicato con la solución de una sal de magnesio. Por ejemplo, el aluminosilicato, el aditivo y la solución de magnesio se pueden cargar dentro de un equipo técnico y a continuación mezclar íntimamente. Otra posibilidad consiste en mezclar en primer lugar el aluminosilicato con el aditivo y a continuación añadir la solución de una sal de magnesio. En otra variante al aluminosilicato se le pueden añadir al mismo tiempo el aditivo y la solución de una sal de magnesio. La adición puede efectuarse vertiendo en 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 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 preferida tiene por lo menos una etapa B1) del procedimiento, en la que se calcina el aluminosilicato que ha sido tratado con una solución de una sal de un metal alcalino y/o alcalino-térreo. La calcinación se efectúa de manera preferida en una 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 se compone de uno o varios de estos componentes. De manera preferida, la calcinación se efectúa mediando utilización de aire como la corriente gaseosa.

- La calcinación en la etapa B1) del procedimiento se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 200 a 1.000 °C, de manera más preferida de 300 a 800 °C. La calcinación se efectúa de manera preferida durante un período de tiempo de 0,1 a 10 horas, de manera preferida de 1 a 5 horas. De una manera especialmente preferida, la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 1.000 °C, de manera preferida de 300 a 800 °C, durante 0,1 a 10 horas, de manera preferida durante 1 a 5 horas.

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

- Puede ser ventajoso que entre las etapas A1) y B1) se lleve a cabo una etapa C1), en la cual el aluminosilicato, que ha sido tratado con una solución de una sal de magnesio, se somete a una desecación. La desecación en la etapa C1) puede efectuarse a una temperatura de 100 a 140 °C. De manera preferida, la desecación se efectúa en una corriente gaseosa. La desecación se puede llevar a cabo por ejemplo en una corriente gaseosa, que contiene p.ej. aire, nitrógeno, dióxido de carbono y/o uno o varios gases nobles o se compone 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 grandes cantidades de vapor de agua. Además de ello, mediante la desecación se puede impedir que, por medio del agua que se evapora espontáneamente al calcar, se destruya la forma del catalizador.

Según sea la forma deseada con la que debe presentarse el catalizador, puede ser ventajoso adaptar correspondientemente el procedimiento de producción mediante unas adicionales etapas de este procedimiento. Si con el procedimiento se debe producir por ejemplo un catalizador pulverulento, entonces el catalizador se puede emplear en forma de unos polvos de aluminosilicato y p.ej. tratar en un mezclador cónico con la solución de una sal de magnesio (p.ej. por impregnación) y a continuación calcinar. Sin embargo, un catalizador pulverulento se puede producir también mediante el recurso de que se elabora por molienda y tamizado un cuerpo moldeado de catalizador para dar un catalizador pulverulento.

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

En una primera variante de realización, los cuerpos moldeados conformados del catalizador, en particular ciertos cuerpos moldeados del catalizador se pueden obtener mediante el recurso de que unos cuerpos moldeados de aluminosilicato 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 aluminosilicato, en primer lugar se trata con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, luego eventualmente se seca y a continuación se calcina y a continuación el polvo obtenido de catalizador se elabora mediante unos procedimientos usuales en la técnica, tales como, por ejemplo, una compactación, una extrusión, una nodulización, una producción de tabletas, una granulación o un proceso de revestimiento para dar unos cuerpos moldeados del catalizador. Los aditivos que son necesarios para la conformación, tales como p.ej. unos agentes aglutinantes u otras sustancias auxiliares, se pueden añadir en tal caso en diferentes lugares en el proceso de producción, así, p.ej., en la etapa A1) del procedimiento. En el caso de la producción de un cuerpo moldeado a partir de un polvo de aluminosilicato como material de partida, se puede partir de unos polvos que tienen diversos tamaños medios de granos y diferentes distribuciones de los tamaños de granos. De manera preferida para la producción de cuerpos moldeados, se emplea un polvo de aluminosilicato en el que un 95 % de las partículas tienen 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 A1) del procedimiento un polvo de aluminosilicato se trata con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, opcionalmente se seca (en la etapa C1 del procedimiento) y a continuación se calcina en la etapa B1) del procedimiento y el polvo de catalizador, que se ha obtenido de esta manera, se noduliza en un mezclador de Eirich mediante la adición de un agente aglutinante, y los nódulos obtenidos se secan en otra etapa C1) del procedimiento y a continuación se calcinan en otra etapa B1) del procedimiento.

En una cuarta forma de realización del procedimiento de producción unos nódulos del catalizador se pueden obtener mediante el recurso de que en la etapa A1) del procedimiento se mezclan un polvo de aluminosilicato, un aglutinante y una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, y el polvo de aluminosilicato, que ha sido tratado de esta manera, se noduliza, p.ej. en un mezclador de Eirich, y los nódulos húmedos obtenidos se secan en la etapa C1) del procedimiento y a continuación, en la etapa B1) del procedimiento, se calcinan en una corriente gaseosa.

En una quinta forma de realización del procedimiento de producción, unas tabletas del catalizador se pueden obtener mediante el recurso de que en la etapa A1) del procedimiento se mezclan un polvo de aluminosilicato, un agente aglutinante, opcionalmente un agente de deslizamiento y una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, y el polvo de aluminosilicato, que ha sido tratado de esta manera, se noduliza p.ej. en un mezclador de Eirich para formar unos micronódulos que tienen de manera preferida 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 (la determinación del tamaño de granos se puede efectuar p.ej. mediante un análisis granulométrico) y los nódulos húmedos obtenidos se secan en la etapa C1) del procedimiento y a continuación se calcinan opcionalmente en la etapa B1) del procedimiento en una corriente gaseosa. Los nódulos obtenidos se pueden mezclar entonces, caso de que esto no haya ocurrido en la etapa A1) del procedimiento, con un agente de deslizamiento, tal como p.ej. un grafito y a continuación se pueden convertir en tabletas en una prensa para tabletas usual en el comercio, p.ej. en una prensa de cursor circular. Las tabletas luego, caso de que todavía no se hubiera llevado a cabo ninguna etapa B1) del procedimiento, se pueden calcinar u opcionalmente calcinar posteriormente en la etapa B1) del procedimiento.

En una sexta forma de realización del procedimiento de producción, se pueden obtener unas tabletas del catalizador mediante el recurso de que unos catalizadores como cuerpos moldeados previamente conformados, tal como se pueden obtener p.ej. en la configuración de nódulos en las formas de realización tercera o cuarta, se muelen, y el granulado o polvo obtenido se tamiza, de manera tal que se obtiene un granulado de catalizador apto para ser convertido en tabletas y a este granulado se le añade un agente de deslizamiento y se mezcla con él. El granulado así preparado previamente se puede a continuación convertir en tabletas. Las tabletas entonces, en el caso de que todavía no se hubiera llevado a cabo ninguna etapa B1) del procedimiento, pueden ser calcinadas en la etapa B1) del procedimiento. La adición de un agente de deslizamiento a la mezcla puede suprimirse cuando ya al realizar la producción de los nódulos, p.ej. en la etapa A1) del procedimiento, se hubiera añadido un agente de deslizamiento.

En una séptima forma de realización del procedimiento, se pueden producir unos materiales y/o soportes que están revestidos con el catalizador. En el caso de esta forma de realización se produce en primer lugar un polvo de catalizador mediante el recurso de que en la etapa A1) del procedimiento un polvo de aluminosilicato se trata con una solución acuosa de carácter ácido de una sal de magnesio, opcionalmente se seca (en la etapa C1) del procedimiento) y opcionalmente se calcina (en la etapa B1) del procedimiento). El polvo de catalizador obtenido de esta manera se suspende a continuación en un agente de suspensión, tal como p.ej. agua o un alcohol, pudiéndose añadir eventualmente a la suspensión un agente aglutinante. La suspensión producida de esta manera se puede aplicar luego sobre cualquier material arbitrario. Después de la aplicación, opcionalmente se seca (en la etapa C1) del procedimiento) y a continuación se calcina (en la etapa B1) del procedimiento). De esta manera, se pueden poner a disposición unos materiales y/o soportes revestidos con el catalizador preferido. Tales materiales y/o soportes pueden ser p.ej. unas placas o telas metálicas, que se pueden utilizar como construcciones internas en reactores o columnas, en particular en unas columnas de destilación reactiva, o también unas esferas metálicas, de vidrio o de material cerámico o unas esferas de óxidos inorgánicos.

En una octava forma de realización del procedimiento de producción los cuerpos extrudidos del catalizador se pueden obtener mediante el recurso de que en la etapa A1) del procedimiento se mezclan un polvo de aluminosilicato, una solución acuosa de carácter ácido de una sal de un metal alcalino y/o alcalino-térreo, un agente aglutinante, 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 attapulgita, en un amasador o un mezclador de Eirich y se extruden en una extrusora para formar unos cuerpos extrudidos que tienen de manera preferida 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 cuerpos extrudidos húmedos obtenidos se secan opcionalmente en la etapa C1) del procedimiento y a continuación se calcinan en la etapa B1) del procedimiento en una corriente gaseosa.

De manera especialmente preferida, el desdoblamiento del MTBE se efectúa mediando utilización de estos catalizadores preferidos (un óxido mixto de Mg/Al/Si) en el intervalo de temperaturas de 200 a 400 °C, de manera preferida en un intervalo de temperaturas de 230 a 350 °C.

La presión de reacción, en la etapa b) es de manera preferida de 0,1 a 10 MPa_(abs), y de manera más preferida está entre 0,5 y 0,8 MPa_(abs). El desdoblamiento se lleva a cabo de manera preferida con una WHSV (acrónimo de weight hourly space velocity = velocidad espacial horaria en peso) de 0,1 a 5 h⁻¹, de manera preferida de 1 a 3 h⁻¹ (kg de MTBE por kg de catalizador y por hora). El grado de conversión del MTBE en paso directo es de manera preferida de 50 a 98 %, de manera más preferida de 80 a 95 %. El desdoblamiento puede llevarse a cabo en unos reactores usuales, tales como p.ej. en un reactor de tubos, un reactor de haces de tubos, un horno de cuba o un reactor de lecho turbulento o en una combinación de éstos.

De manera preferida, el desdoblamiento en una fase gaseosa se lleva a cabo en un reactor que está equipado con una envoltura de calentamiento y que es calentado con un medio líquido portador de calor, siendo llevado a cabo el desdoblamiento de manera tal que la disminución de la temperatura en la zona del catalizador o en la zona de reacción en cualquier lugar arbitrario, en relación con la temperatura de entrada, es más pequeña que 50 °C, de manera preferida más pequeña que 40 °C y de manera especialmente preferida de 1 a 30 °C, 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 que la diferencia de temperaturas del medio portador de calor entre el sitio de afluencia en el reactor y la salida desde el reactor es de menos que 40 °C. La máxima disminución de la temperatura se puede ajustar mediante numerosos parámetros, tal como p.ej. mediante la temperatura del medio portador de calor utilizado para el calentamiento así como mediante la velocidad con la que circula el medio portador de calor a través de la envoltura.

De manera preferida, la temperatura de entrada del educto gaseoso, en particular en el caso de esta forma de realización preferida de la etapa b) del procedimiento conforme al invento, está situada por encima de 200 °C, de manera preferida por encima de 230 °C y de manera especialmente preferida por encima de 250 °C. La temperatura de entrada del educto se puede ajustar en un dispositivo calentador que está dispuesto delante del reactor. En el caso de la utilización de un catalizador fresco (esto es, de nueva aportación) en particular en el caso de la utilización de un catalizador fresco de óxido de magnesio/óxido de aluminio/óxido de silicio, al realizar el desdoblamiento del MTBE la temperatura de entrada está situada de manera preferida entre 250 y 270 °C. En el transcurso del funcionamiento puede ser ventajoso, con una desactivación creciente del catalizador, para mantener constante el

grado de conversión, aumentar la temperatura de entrada hasta 400 °C. Si ya no se puede mantener el grado de conversión al alcanzarse los 400 °C puede ser ventajoso reemplazar el catalizador de un modo total o parcial.

5 El reactor, en particular en el caso de esta forma de realización preferida de la etapa b) del procedimiento conforme al invento, se hace funcionar en paso directo, de manera preferida con una velocidad espacial (Weight Hourly Space Velocity (WHSV) en kilogramos del educto por kilogramo del catalizador y por hora) de 0,1 a 5 h⁻¹, en particular de 1 a 3 h⁻¹.

El reactor, en particular en el caso de esta forma de realización preferida de la etapa b) del procedimiento conforme al invento puede estar dispuesto en cualquier dirección arbitraria en el espacio.

10 Si el reactor tiene unos tubos de reactor, éstos pueden estar orientados asimismo en cualquier arbitraria en el espacio. De manera preferida, el reactor está colocado, sin embargo, de tal manera que el reactor o respectivamente los tubos del reactor estén orientados verticalmente. En el caso de un reactor orientado verticalmente, el medio portador de calor se aporta de manera preferida en el sitio más alto o en la proximidad del sitio más alto de la envoltura y se retira 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 de
15 manera preferida en igual dirección. De manera especialmente preferida, el medio portador de calor y la mezcla de reacción circulan desde arriba hacia abajo a través de la envoltura del reactor o respectivamente de la zona de reacción del reactor.

20 Con el fin de conseguir 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 aproximadamente a la misma altura en el reactor. Con el fin de evitar, en el caso de la utilización de un reactor de haces de tubos, una disminución mayor de la temperatura en los tubos centrales en comparación con los tubos de borde, puede ser ventajoso prever, en la conducción de aportación o en las conducciones de aportación para los medios portadores de calor, unas toberas que favorecen el transporte del medio portador de calor a 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.

25 El medio portador de calor puede abandonar el reactor en uno o varios lugar(es). Si el reactor es recorrido por la corriente del medio portador de calor desde arriba hacia abajo, hay que asegurarse, mediante ciertas medidas técnicas constructivas, de que las zonas de reacción, tales como p.ej. los tubos de reacción, sean barridos completamente con un medio portador de calor.

30 El medio portador de calor se puede llevar a la temperatura deseada por medio de un calentamiento directo o indirecto fuera del reactor y se puede bombear a través del reactor.

35 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 °C es ventajosa la utilización de unos aceites portadores de calor, puesto que los circuitos de calentamiento provistos de ellos exigen, en comparación con otras soluciones técnicas, una menor inversión de capital. Unos aceites portadores de calor, que se pueden emplear, son por ejemplo los que se comercializan bajo los nombres comerciales Marlotherm (p.ej. Marlotherm SH de la entidad Sasol Olefins & Surfactants GmbH), Diphyll (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 térmicamente estables.

40 De manera preferida, el medio portador de calor con una temperatura, que es más alta en 10 a 40 °C, de manera preferida en 10 a 30 °C, que la temperatura del educto que circula dentro del reactor, es conducido por la envoltura de calentamiento del reactor. La diferencia de temperaturas del medio portador de calor líquido a lo largo del reactor, es decir entre la temperatura de entrada del medio portador de calor al entrar 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 °C, de manera más preferida de menos que 30 °C y de manera especialmente preferida
45 de 10 a 25 °C. La diferencia de temperaturas se puede ajustar mediante el caudal másico del medio portador de calor por unidad de tiempo (kilogramos por hora) a través de la envoltura de calentamiento.

50 La forma de realización preferida de la etapa b) del procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo en todos los apropiados reactores, que estén equipados con una envoltura de calentamiento y que se puedan calentar con un medio portador de calor líquido. Tales reactores tienen una zona de reacción que contiene el catalizador (zona de catalizador), que está separada en el espacio por 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 de tubos, en varios reactores de tubos conectados en paralelo entre sí o en unos reactores de placas 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 se encuentra situado el catalizador, no solamente deben de ser unos tubos en el uso convencional del idioma. Los cuerpos huecos pueden tener también unas secciones transversales de forma no circular. Ellos pueden ser por ejemplo elípticos o triangulares. Los materiales que se utilizan 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 del calor (mayor que $40 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$). De manera preferida, como un material que tiene un alto coeficiente de conductividad del calor, se emplea hierro 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 empleado 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, empleados en el procedimiento conforme al invento, tengan un espesor de las paredes de los tubos de 1 a 4 mm, de manera preferida de 1,5 a 3 mm.

En un reactor de haces de tubos, que se emplea en la forma de realización de la etapa b) del procedimiento conforme al invento, los tubos están dispuestos preferentemente en paralelo. De manera preferida, los tubos están dispuestos uniformemente. La disposición de los tubos puede ser p.ej. cuadrada, triangular o en forma de rombos. Se prefiere especialmente una disposición en la que los puntos de centros unidos virtualmente de tres tubos mutuamente contiguos forman un triángulo equilátero, es decir los tubos tienen la misma distancia. De manera preferida, el procedimiento conforme al invento se lleva 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.

Conforme al invento, el desdoblamiento en la etapa b) se lleva a cabo en aquellas condiciones en las que el grado de conversión del MTBE es más grande que el grado de conversión del 2-metoxi-butano. De esta sencilla manera se puede asegurar que, conforme a la reivindicación 1, el producto de desdoblamiento tenga una concentración de menos que 1.000 ppm en masa de unos butenos lineales, referida a la fracción de unas olefinas de C_4 , incluso aún cuando la corriente de cabeza (II) tenga una proporción de metoxi-butano 2 (MSBE) más grande que 1.000 ppm en masa en relación con el MTBE. Según sea la proporción del MSBE que está contenido en la corriente de cabeza (II), puede ser necesario ajustar unas condiciones tales que el grado de conversión del MSBE sea manifiestamente, por lo tanto, más pequeño p.ej. en por lo menos 50 %, que el grado de conversión del MTBE. Estas condiciones se pueden determinar mediante unos sencillos ensayos previos.

La reacción principal en la etapa b) del procedimiento conforme al invento es el desdoblamiento del MTBE para formar isobuteno y metanol. Según sea el grado de conversión del MTBE que se ajuste, el producto de desdoblamiento tiene de manera preferida un contenido restante de MTBE de 2 a 43 % en masa, de manera preferida de 3 a 25 y de manera especialmente preferida de 5 a 15 % en masa. El contenido de metanol en el producto de desdoblamiento (IV) es de manera preferida de 25 a 37 % en masa, de manera más preferida de 30 a 37 % en masa. El contenido de isobuteno en el producto de desdoblamiento es de manera preferida de 28 a 61 % en masa, de manera más preferida de 50 a 60 % en masa. Como reacciones secundarias pueden aparecer la formación de diisobuteno a partir del isobuteno y la reacción de metanol para formar el dimetil-éter. Eventualmente, el 2-metoxi-butano contenido en el educto (II), que se aporta a la etapa b) de reacción, se puede desdoblar parcialmente para formar butenos lineales y el terc.-butanol (TBA) contenido se puede desdoblar para formar el isobuteno y agua. Por lo tanto, como otros componentes que han resultado por medio de una reacción, pueden estar contenidos en el producto de desdoblamiento (IV), entre otros compuestos, el diisobuteno, el dimetil-éter, unos butenos lineales y agua.

Etapas c) del procedimiento

Con el fin de elaborar ulteriormente a la mezcla de productos de desdoblamiento, el producto de desdoblamiento (IV) se separa, en otra etapa c) de destilación, en una corriente de cabeza (V) que contiene isobuteno y en una corriente de sumidero (VI) que contiene el MTBE que no ha sido convertido químicamente. La separación por destilación del producto de desdoblamiento (IV) en una corriente de cabeza (V) que contiene isobuteno y en una corriente de sumidero (VI) que contiene el MTBE que no ha sido convertido químicamente de acuerdo con la etapa c), se efectúa en por lo menos una columna, de manera preferida exactamente en una columna de destilación..

Una columna de destilación, que se emplea de manera preferente en la etapa c) del procedimiento, contiene de manera preferida de 20 a 55 escalones teóricos de separación, de manera más preferida de 25 a 45 y de manera especialmente preferida de 30 a 40 escalones teóricos de separación. La relación de reflujo es, en dependencia del número de escalones que se realiza, de la composición del material de descarga desde el reactor y de las purzas necesarias del material destilado y del producto de sumidero, de manera preferida más pequeña que 5 y de manera más preferida más pequeña que 1. La presión de funcionamiento de la columna K2 puede ser ajustada de manera preferida entre 0,1 y 2,0 MPa_(abs). Con el fin de ahorrarse un compresor, puede ser ventajoso hacer funcionar la columna a una presión más baja que la presión con la que se hace funcionar el reactor de desdoblamiento R en la etapa b) del procedimiento. Con el fin de poder condensar el isobuteno frente a un agua de refrigeración, es

necesaria una presión de aproximadamente 0,5 MPa_(abs). Si el desdoblamiento en la etapa b) del procedimiento se hace funcionar por ejemplo a una presión de 0,65 MPa_(abs), puede ser ventajoso que la columna de destilación de la etapa c) del procedimiento se ponga en funcionamiento 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 de agua de 0,4 MPa. El producto de sumidero (VI) contiene de manera preferida un MTBE que no ha sido convertido químicamente, metanol, así como eventualmente unos productos secundarios, tales como por ejemplo diisobuteno y 2-metoxi-butano. El producto de cabeza es de manera preferida un isobuteno con una pureza más grande que 95 % en masa, referido a todo el producto de cabeza.

Opcionalmente, la etapa c) del procedimiento se puede llevar a cabo en una columna que ha sido 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 del MTBE en todo el procedimiento puede ser aumentada mediante el recurso de que una parte del MTBE que no ha sido convertido químicamente en la etapa b), es desdoblado en la parte de reacción de la columna de destilación reactiva de la etapa c) del procedimiento para formar isobuteno y metanol.

Como catalizadores se pueden emplear en la parte de reacción de la columna de destilación reactiva todos los catalizadores que sean apropiados para el desdoblamiento del MTBE. De manera preferida, como catalizadores se emplean unos catalizadores de carácter ácido. Un conjunto especialmente preferido de catalizadores de carácter ácido para su empleo en la parte de reacción de la columna de destilación reactiva, lo constituyen unas resinas intercambiadoras de iones sólidas, de carácter ácido, en particular las que contienen grupos de ácidos sulfónicos. Unas apropiadas resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido son, por ejemplo, las que se producen por sulfonación de unos condensados de fenol y aldehído o de unos cooligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Unos ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los 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 resultan por reacción del estireno con el divinilbenceno, se utilizan como compuestos precursores para la producción de unas resinas intercambiadoras de iones que contienen grupos de ácidos sulfónicos. Las resinas se pueden producir en forma de 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 pueden emplear en su forma de H. Unas resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno y divinilbenceno se venden 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, que se emplean, 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 los 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, referida a la forma de suministro, es 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 una columna de destilación reactiva en la etapa c) del procedimiento, el catalizador puede ser integrado o bien en la empaquetadura, tal como por ejemplo en unas empaquetaduras KataMax® (tal como se describe en el documento EP 0 428 265) o KataPak® (tal como se describe en el documento EP 0 396 650 o en el documento de modelo de utilidad alemán DE 298 07 007.3 U1) o puede haber sido aplicada por polimerización sobre unos cuerpos moldeados (tal como se describe en el documento US 5.244.929).

De manera preferida, la columna de destilación reactiva tiene por encima de la empaquetadura de catalizador una zona para la separación puramente por destilación. De manera preferida, la zona tiene, por encima de la empaquetadura de catalizador, de 5 a 25, en particular de 5 a 15 escalones teóricos de separación. La zona de separación, que está situada por debajo del catalizador, comprende de manera preferida de 5 a 35, de manera más preferida de 5 a 25 escalones teóricos de separación. La afluencia en 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 MTBE en isobuteno y metanol se efectúa en la destilación reactiva de manera preferida en un intervalo de temperaturas de 60 a 140 °C, de manera preferida a 80 hasta 130 °C, de manera especialmente preferida a 90 hasta 110 °C (temperatura en la zona de la columna en la que se encuentran 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 han escogido para la forma de realización más arriba descrita como pura columna de destilación. Así, de manera preferida, se ajusta una presión de funcionamiento de la columna

de destilación reactiva entre 0,1 y 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 R en la etapa b) del procedimiento. Con el fin de poder condensar el isobuteno frente al agua de refrigeración, es necesaria una presión de aproximadamente 0,5 MPa_(abs). Si el desdoblamiento en la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo por ejemplo a una presión de 0,65 MPa_(abs), puede ser ventajoso que la columna de destilación de la etapa c) se lleve a cabo con una presión de funcionamiento de 0,55 a 0,6 MPa_(abs). Para el calentamiento del evaporador se puede emplear p.ej. vapor de agua.

La carga hidráulica en la empaquetadura 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 anegamiento. Por el concepto de carga hidráulica de una columna de destilación se entiende la solicitación uniforme de técnica dinámica de la sección transversal de la columna mediante el caudal másico de vapor ascendente y del caudal másico de líquido que refluye. El límite superior de carga caracteriza a la carga máxima mediante el vapor de agua y el líquido de reflujo, por encima de la cual el efecto de separación desciende como consecuencia del arrastre conjunto o de la acumulación del líquido de reflujo mediante la corriente de vapor de agua ascendente. El límite inferior de carga caracteriza a la carga mínima, por debajo de la cual desciende o se desploma el efecto de separación como consecuencia de una circulación irregular o de un funcionamiento en vacío de la columna - p.ej. de los platos. (Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik" [Operaciones unitarias de la técnica de procedimientos químicos], página 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.)

También en el caso de una forma de realización de la columna en la etapa c) del procedimiento como una columna de destilación reactiva se obtiene de manera preferida un producto de sumidero (VI) que contiene el MTBE que no ha sido convertido químicamente y el metanol así como eventualmente unos productos secundarios, tales como por ejemplo el diisobuteno y el 2-metoxi-butano. El producto de cabeza contiene de manera preferida isobuteno con una pureza mayor que 95 % en masa.

El producto de cabeza (V), que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento y que, de manera preferida, se compone de isobuteno en más 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 (V), que se ha obtenido en la etapa c), junto al producto principal isobuteno, contiene en particular metanol. Como otros componentes pueden estar contenidos en el producto de cabeza (V) p.ej. el dimetil-éter que puede haberse formado p.ej. mediante condensación de metanol, y unos butenos lineales (1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno), que pueden haber resultado p.ej. por descomposición de 2-metoxi-butano y agua.

A partir del producto de cabeza (V), una parte del dimetil-éter se puede separar opcionalmente ya en la etapa c) del procedimiento haciéndose funcionar el condensador como un condensador parcial junto a la columna de destilación o respectivamente a la columna de destilación reactiva. En éste la fracción de C₄, contenida en el producto de cabeza, puede ser condensada y una parte del dimetil-éter contenido en el producto de cabeza (V) se puede retirar en forma gaseosa.

La formación de butenos lineales se puede evitar mediante una separación completa del 2-metoxi-butano en la etapa a) del procedimiento. Con el fin de limitar los costos de la destilación en la etapa a) del procedimiento, se admite, de acuerdo con el invento, una pequeña concentración de 2-metoxi-butano en la corriente (II). Esto es posible entonces en el caso de que en la etapa b) del procedimiento se emplee un catalizador, que descompone al MTBE en la corriente (V) con más rapidez que el 2-metoxi-butano, de manera que la relación del 2-metoxi-butano al MTBE sea más pequeña que la relación del 2-metoxi-butano al MTBE en la corriente (II). Por lo tanto, mediante una regulación de la destilación en la columna en la etapa a) del procedimiento y mediante el grado de conversión química del MTBE (en paso directo) se puede ajustar la requerida calidad del isobuteno en lo que se refiere a los butenos lineales

El contenido de butenos lineales en el producto de cabeza (V), que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, es, referido a la fracción de olefinas de C₄, de manera preferida de menos que 10.000 ppm en masa, de manera preferida de menos que 5.000 ppm en masa, y de manera especialmente preferida de menos que 1.000 ppm en masa. En tal caso, el contenido de 1-buteno en la fracción de cabeza (V) referido a la fracción de olefinas de C₄, es de manera preferida de menos que 5.000 ppm en masa, de manera más preferida de menos que 1.000 ppm en masa, y de manera especialmente preferida de menos que 500 ppm en masa. El contenido de 2-butenos (suma de ambos 2-butenos) es, referido a la fracción de olefinas de C₄, de manera preferida asimismo de menos que 5.000 ppm en masa, de manera más preferida de menos que 2.000 ppm en masa, y de manera especialmente preferida de menos que 500 ppm en masa.

Etapas d) y e) del procedimiento

El producto de sumidero (VI), que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, contiene el MTBE que no ha sido convertido químicamente en la etapa b) del procedimiento y la mayor parte del metanol que ha resultado al realizar

el desdoblamiento del MTBE. El producto de sumidero contiene también unos productos secundarios, tales como por ejemplo el diisobuteno y/o el 2-metoxi-butano.

La corriente de sumidero (VI), que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, es separada por destilación, en la etapa d) del procedimiento, en una corriente de sumidero (VII) que contiene metanol, y en una corriente de cabeza (VIII) que contiene MTBE. La separación por destilación se efectúa de manera preferida en unas condiciones tales que se obtenga como producto de sumidero (VII) un metanol lo más puro que sea posible y que el MTBE se obtenga en más de un 99 % en el producto de cabeza (VIII). El producto de cabeza VIII es desplazado de retorno a la etapa a) del procedimiento (véanse la Fig. 1 o respectivamente 2).

La siguiente Tabla 1 muestra los puntos de ebullición de las sustancias puras MTBE, 2-metoxi-butano, metanol, terc.-butanol y diisobuteno a 0,1 MPa_(abs). Para el diisobuteno, que se presenta en dos isómeros, se expuso a modo ejemplo el punto de ebullición del 2,4,4-trimetil-pent-1-eno. Se puede reconocer que suben los puntos de ebullición en el orden de sucesión de MTBE, 2-metoxi-butano, metanol, terc.-butanol y diisobuteno. Sin embargo, al mismo tiempo, los componentes MTBE, 2-metoxi-butano y diisobuteno forman con el metanol unos azeótropos mínimos. Los puntos de ebullición de estos azeótropos y la composición los mismos se exponen asimismo en la Tabla 1, siendo calculados los azeótropos con el método de propiedad "UNIFAC-DMD" (véase la referencia de J. Gmehling, J. Li, y M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), páginas 178-193) con el programa de simulación estacionario ASPEN Plus (versión 12.1 de la entidad AspenTech). Bajo esta condición marginal, el azeótropo de MTBE y metanol es el que hierve más fácilmente en el sistema y se puede obtener como un producto de cabeza en una columna que se emplea en la etapa d) del procedimiento. Sin embargo, si se quiere generar un metanol casi puro como producto de sumidero, adicionalmente se tienen que destilar por la cabeza los azeótropos de 2-metoxi-butano y metanol y de diisobuteno y metanol. Como único componente secundario - junto al agua y el producto valioso metanol que no se exponen en la Tabla 1 - queda el terc.-butanol en el producto de sumidero.

Tabla 1: Puntos de ebullición de las sustancias puras y de los azeótropos con metanol a 0,1 MPa_(abs); los azeótropos se calcularon con el método de propiedad "UNIFAC-DMD".

	Temperatura de ebullición [°C]	Composición [% en masa]
Azeótropo de MTBE + metanol	50,50	MTBE / metanol: 86,22 / 13,78
Azeótropo de 2-metoxi-butano + metanol	54,06	2-metoxi-butano / metanol: 80,40 / 19,60
Sustancia pura de MTBE	54,64	-
Azeótropo de metanol + diisobuteno	59,22	Metanol / diisobuteno 47,84 / 52,16
Sustancia pura de 2-metoxi-butano	60,77	-
Sustancia pura de metanol	64,19	-
Sustancia pura de terc.-butanol	82,14	-
Sustancia pura de diisobuteno	101,06	-

La separación por destilación de la corriente de sumidero (VI) en la etapa d) del procedimiento se efectúa de manera preferida en una columna, de manera más preferida exactamente en una columna de destilación. Una columna de destilación empleada preferentemente en la etapa c) del procedimiento, tiene de manera preferida de 20 a 75 escalones teóricos de separación, de manera más preferida de 30 a 65 y de manera especialmente preferida de 35 a 50. Puede ser ventajoso que columna en la etapa d) del procedimiento, dependiendo del número de escalones que se realiza y del grado de conversión de MTBE conseguido en la etapa b) del procedimiento, se hace funcionar con una relación de reflujo más pequeña que 10, de manera preferida de 0,5 a 5. La presión de funcionamiento de la columna se ajusta, en la etapa d) del procedimiento conforme al invento, de manera preferida a un valor situado en el intervalo de 0,05 a 1 MPa_(abs), de manera preferida de 0,1 a 0,3 MPa_(abs). Para el calentamiento de la columna se puede emplear p.ej. vapor de agua a 0,4 MPa. La condensación, según sea la presión de funcionamiento escogida, se puede efectuar frente a una salmuera de refrigeración, agua de refrigeración o aire.

El producto de sumidero, que se ha producido en la etapa d) del procedimiento, contiene de manera preferida más que 99 % en masa de metanol. El contenido de TBA en el producto de sumidero está situado de manera preferida entre 500 y 2.000 ppm en masa y el contenido de agua es de manera preferida de 0,5 a 0,8 % en masa. Por consiguiente, el metanol tiene una pureza tan alta que él es apropiado como producto vendible y se puede emplear para unas usuales síntesis a escala técnica, por ejemplo esterificaciones o eterificaciones. En caso necesario, el metanol, sin embargo también en otra etapa de destilación, puede ser aumentado de concentración a unas purezas todavía más altas.

El producto de cabeza (VIII), que se ha obtenido en la etapa d) del procedimiento al realizar la destilación, es devuelto en la etapa e) del procedimiento a la etapa a) del procedimiento. De manera preferida, el producto de cabeza se mezcla con el MTBE empleado para dar la corriente de MTBE (I) y ésta se emplea como corriente de afluencia en la etapa a) del procedimiento. El producto de cabeza (VIII) contiene en lo esencial el MTBE contenido en la corriente de afluencia (VI), el 2-metoxi-butano y el diisobuteno. El contenido de metanol puede variar entre 20 y 30 % en masa. En la etapa a) del procedimiento de acuerdo con el invento, el diisobuteno de acuerdo con el invento y también el 2-metoxi-butano, se separan, tal como más arriba se ha descrito, a través del producto de sumidero y se retiran desde el proceso

Etapas f) del procedimiento. Tratamiento de isobuteno

Unas calidades de isobuteno demandadas en el mercado están de modo usual prácticamente exentas de metanol. El metanol puede ser separado a partir de la corriente (V) que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, de acuerdo con unos procedimientos en sí conocidos, por ejemplo por extracción. La extracción de metanol a partir de la corriente (V) se puede llevar a cabo por ejemplo con agua o con una solución acuosa como agente de extracción, p.ej. en una columna de extracción. De manera preferida, la extracción se lleva a cabo con agua o con una solución acuosa en una columna de extracción, que contiene de manera preferida de 4 a 16 escalones teóricos de separación. El agente de extracción circula a través de la columna de extracción de manera preferida en contracorriente con respecto a la corriente que se ha de extraer. La extracción se lleva de manera preferida a una temperatura de 15 a 50 °C, de manera preferida de 25 a 40 °C. Por ejemplo, en el caso de la utilización de una columna de extracción que tiene 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 °C, se puede obtener un isobuteno saturado con agua que tiene un contenido de isobuteno de más que 99 % en masa.

El extracto en agua que contiene metanol, que se ha obtenido al realizar la extracción, se puede separar por destilación en agua y metanol. El agua se puede devolver como agente de extracción a la etapa de extracción. El metanol se puede aprovechar para unas usuales síntesis técnicas, por ejemplo unas esterificaciones o eterificaciones.

La corriente húmeda de isobuteno que procede de la columna de extracción, se puede tratar en otra columna de destilación, mediante separación del agua y opcionalmente del dimetil-éter para dar un isobuteno seco. El isobuteno seco se obtiene en tal caso como un producto de sumidero. En el sistema de condensación situado junto a la cabeza de la columna, después de una separación de fases, se pueden retirar el agua en estado líquido y el 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 más preferida de 40 a 65 escalones teóricos de separación. La relación de reflujo, dependiendo del número de escalones que se realice y de la necesaria pureza del isobuteno, es de manera preferida más pequeña que 60, de manera más preferida más pequeña que 40. La presión de funcionamiento de la columna K2 se puede ajustar de manera preferida entre 0,1 y 2,0 MPa_(abs)

Un tratamiento del isobuteno por extracción y destilación se describe detalladamente p.ej. en el documento DE 102 38 370. De manera preferida, a partir de la corriente de cabeza (V) que contiene isobuteno, que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, se separan en la etapa f) del procedimiento metanol por extracción y a partir del isobuteno extraído por destilación el dimetil-éter y eventualmente el agua.

El isobuteno obtenido de esta manera puede tener p.ej. la composición que se expone en la Tabla 2 :

Tabla 2: Típica composición de un isobuteno demandado en el mercado

Proporciones en masa [kg/kg]	
Hidrocarburos de C ₃	<0,000100
Butanos	<0,001000
Isobuteno	>0,999000
1-Buteno / 2-butenos	<0,001000
Metanol	<0,000030
Hidrocarburos de C ₅	<0,000500
Agua	<0,000050

Según sean los requisitos de pureza, sin embargo, en caso necesario, se pueden concebir también unas concentraciones más pequeñas de los componentes secundarios.

El isobuteno que se ha preparado con el procedimiento conforme al invento se puede emplear p.ej. para la preparación de cloruro de metalilo, sulfonatos de metalilo, ácido metacrílico o metacrilato de metilo. En particular

puede ser ventajoso, cuando tanto el metanol como también el isobuteno, sean separados a partir del producto de desdoblamiento, 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 se ha descrito, por ejemplo, en el documento EP 1 254 887, al que se remite expresamente.

5 Material empleado

Como una corriente (I) que contiene MTBE se puede emplear en la etapa a) del procedimiento un MTBE de calidad diversa. De acuerdo con el invento, se emplea un MTBE técnico de diferentes calidades o unas mezclas de un MTBE técnico y de metanol como corriente (I). Un MTBE técnico (de calidad para combustibles) es el material empleado conforme al invento. La Tabla 3 muestra por ejemplo la típica composición de un MTBE técnico de la entidad OXENO Olefinchemie GmbH.

Tabla 3: Típica composición de un MTBE técnico (de calidad para combustibles) de la entidad Oxeno.

Proporciones en masa [kg/kg]	
1-Buteno / 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 unos procedimientos conocidos mediante una conversión química de unas mezclas de hidrocarburos de C_4 a partir de las cuales se han eliminado ampliamente los hidrocarburos insaturados múltiples veces, por ejemplo el material refinado I o una fracción de craqueo de C_4 , hidrogenada selectivamente, se puede preparar con metanol. Un procedimiento para la preparación de MTBE se describe por ejemplo en el documento DE 101 02 062.

Como corriente (I) se emplea en el procedimiento conforme al invento una mezcla de un MTBE técnico y una corriente parcial del producto de desdoblamiento (IV) que se ha separado por destilación. Esta corriente parcial (VIII) es la corriente que se obtiene en la etapa d) del procedimiento mediante una separación del producto de sumidero (VI).

En el procedimiento conforme al invento puede ser especialmente ventajoso que se emplee como corriente (I) una corriente que contiene MTBE, que se obtiene total o parcialmente mediante una separación de los compuestos que hierven fácilmente en una opcional etapa g) del procedimiento a partir de una corriente la que contiene MTBE.

La separación de compuestos que hierven fácilmente puede ser ventajosa, en particular, en el caso de que la corriente la que contiene MTBE contenga p.ej. unos hidrocarburos de C_4 o C_5 . La separación de los compuestos que hierven fácilmente a partir de la corriente la en la opcional etapa g) del procedimiento se puede efectuar de manera preferida en una columna de destilación. La columna de destilación se hace funcionar de manera preferida de tal modo que los compuestos que hierven fácilmente se pueden separar como un producto de cabeza.

De manera preferida la etapa g) del procedimiento se lleva a cabo en una columna de destilación que contiene 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 realice, de la composición del MTBE empleado y de la necesaria pureza de los hidrocarburos de C_4 y C_5 , se hace funcionar con una relación de reflujo comprendida entre 150 y 350, en particular entre 200 y 300. La columna en la opcional etapa g) del procedimiento 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. vapor de agua. La condensación, dependiendo de la presión de funcionamiento que se escoja, puede efectuarse frente a una salmuera de refrigeración, un agua de refrigeración o aire. Los vapores de cabeza de la columna pueden ser condensados de un modo total o solamente de un modo parcial, de forma tal que el producto de cabeza IX pueda ser retirado o bien en una forma líquida o en una de vapor. El producto de cabeza IX se puede aprovechar térmicamente o usar como en material de partida que se emplea en una instalación de producción de un gas de síntesis.

Si en el procedimiento conforme al invento se emplean unas columnas tales como p.ej. las columnas denominadas con K1, K2 y K3 en las figuras Fig. 1 o respectivamente Fig. 2, entonces éstas pueden ser provistas de una construcciones internas, que se seleccionan entre unos platos, unas construcciones internas giratorias, unas cargas a granel irregulares y/o unas empaquetaduras ordenadas.

- 5 En el caso de los platos de las columnas pueden a emplearse p.ej. los siguientes tipos:

Unos platos con perforaciones o rendijas en la placa de un plato.

Unos platos con cuellos o chimeneas, que están cubiertos por campanas, caperuzas o casquetes.

Unos platos con perforaciones en la placa de un plato, que son cubiertas por unas válvulas móviles.

Unos platos con unas construcciones especiales.

- 10 En unas columnas con unas construcciones internas giratorias, el material de reflujo se puede atomizar p.ej. a través de unos embudos rotatorios o, con ayuda de un rotor, se puede extender en forma de una película sobre una pared de tubo calentada.

- 15 En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear, como ya se ha mencionado, unas columnas, que contienen unas cargas a granel irregulares con diferentes cuerpos de relleno. Los cuerpos de relleno se pueden componer a base de casi todos los materiales de trabajo, en particular a base de un acero, un acero inoxidable, cobre, carbono, loza, porcelana, vidrio o unos materiales sintéticos, y pueden tener las más diferentes formas, en particular la forma de unas esferas, unos anillos con superficies lisas o perfiladas, unos anillos con puentes internos o unas perforaciones que atraviesan a las paredes, unos anillos de red de alambre, unos cuerpos de silla de montar y unas espirales.

- 20 Unas empaquetaduras con geometría regular u ordenada se pueden componer p.ej. a base de chapas o telas tejidas. Unos ejemplos de tales empaquetaduras son las empaquetaduras de telas tejidas de Sulzer BX a base de un metal o un material sintético. Las empaquetaduras a base de laminillas de Sulzer Mellapak a base de chapa metálica, las empaquetaduras de gran rendimiento de Sulzer tales como Mella-pak Plus, las empaquetaduras estructuradas de Sulzer (Optiflow), de Montz (BSH) y de Kühni (Rombopak).

- 25 Con ayuda de las Figuras 1 y 2 se explicará seguidamente con más detalle el presente invento.

- Un esquema de bloques de una forma de realización de una instalación, en la que se puede llevar a cabo el procedimiento conforme al invento, se representa en la Fig. 1. La corriente empleada (I) que contiene MTBE se mezcla con la corriente de retorno (VIII) y, en la etapa a) del procedimiento, se separa en la columna K1 en un producto de sumidero (III), que contiene unos componentes secundarios que hierven a temperaturas más altas que el MTBE, tales como por ejemplo el diisobuteno y el 2-metoxi-butano, y en un producto de cabeza (II) que contiene MTBE. El MTBE que está contenido en el producto de cabeza (II) se desdobla en la etapa b) del procedimiento, en el reactor R, en su parte predominante en isobuteno y en metanol. El producto de desdoblamiento (IV), que se ha obtenido en el reactor R en la etapa b) del procedimiento, se fracciona en la etapa c) del procedimiento, en la columna K2, en una mezcla (V) que contiene isobuteno, la cual contiene a su vez metanol y eventualmente dimetil-éter, y en un producto de sumidero (VI), que contiene el MTBE que no ha sido convertido químicamente, metanol y unos componentes secundarios. El producto de sumidero (VI) procedente de la etapa c) del procedimiento, se separa en la etapa d) del procedimiento en la columna K4 en un producto de sumidero (VII), que contiene en particular metanol y en un producto de cabeza (VIII) que contiene MTBE, que es devuelto en la etapa e) del procedimiento a la etapa a) del procedimiento. La columna K2 se puede ejecutar opcionalmente como una columna de destilación reactiva.

- Un esquema de bloques de otra forma de realización de una instalación, en la que se puede llevar a cabo el procedimiento conforme al invento, se representa en la Fig. 2. La forma de realización de la Fig. 2 se diferencia de la Fig. 1, en el hecho de que el MTBE empleado la es separado, en una columna preliminar K3, en un producto de cabeza (VII) que contiene unos compuestos que hierven fácilmente, tales como p.ej. unos hidrocarburos de C₄ y C₅ y en una corriente (I) que contiene MTBE, que ha sido liberada de los compuestos que hierven fácilmente, la cual corriente se mezcla con la corriente de reflujo (VIII) y se conduce a la columna K1.

Los siguientes Ejemplos deben de explicar el invento.

Ejemplos

Ejemplo a: Preparación de un cuerpo moldeado de aluminosilicato

500 g de un polvo de aluminosilicato (fabricante: Grace Davison, tipo: Davicat O 701, que tiene un contenido formal de Al_2O_3 : de 13 % en masa, un contenido formal de SiO_2 : de 76 % en masa, un contenido formal de Na_2O : de 0,1 % en masa, una pérdida por calcinación a 850 °C: de aproximadamente 11 %), 363 g de un gel de Disperal (que tiene contenido formal de Al_2O_3 : de 15,6 %), que se obtiene mediante introducción con agitación de 197 g de Disperal, de 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, mediante una subsiguiente agitación a fondo, durante la cual el gel que se forma está sometido constantemente a una cizalladura y de esta manera es mantenido en un estado capaz de fluir, en un recipiente cubierto durante 3 h a 60 °C, mediante un enfriamiento del gel a la temperatura ambiente y mediante un reemplazo del agua que eventualmente se haya evaporado, y 370 g de agua totalmente desalinizada (conocida como agua VE) se mezclaron a fondo entre sí en primer lugar 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 se obtuvieron en el transcurso de 30-40 minutos unos nódulos uniformemente redondeados con un diámetro de aproximadamente 1 a 3 mm. Los nódulos húmedos se secaron en primer lugar a 120 °C en una corriente de aire y a continuación se calentaron a 550 °C con una velocidad de 2 °K/min y a esta temperatura se calcinaron durante 10 h en una corriente de aire. Los nódulos de aluminosilicato así producidos 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 óxido de sodio). La composición de los nódulos de aluminosilicato se calculó a partir de la cantidad y de la composición de las sustancias de partida. Los nódulos de aluminosilicato tenían un volumen de poros de 1,15 ml/g, determinado con el método de ciclohexano más arriba descrito.

Ejemplo b: Producción de un catalizador conformado

A partir de agua VE y del hexahidrato de magnesio se produjo una solución de impregnación con 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 seleccionada por tamizado del soporte de aluminosilicato producido en el Ejemplo 1 (con un diámetro de: 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 aproximadamente 30 min (con el vacío de una bomba de trompa de agua de aproximadamente 25 hPa). A continuación la solución de impregnación se succionó desde abajo hasta llegar al 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 fueron en primer lugar secados en una corriente de aire a 140 °C hasta la constancia del peso y a continuación fueron calentados a 450 °C con una velocidad de 3 K/min y a esta temperatura fueron calcinados 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 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 descargado. Las cantidades de sodio eran una parte componente del aluminosilicato empleado en el Ejemplo 1. El volumen de poros, determinado con el método de ciclohexano más arriba descrito, fue de 1,1 ml/g.

Los siguientes cálculos del Ejemplo se llevaron a cabo con el programa de simulación estacionario ASPEN Plus (versión 12.1 de la entidad AspenTech). Con el fin de generar unos datos reproducibles y transparentes, se emplearon solamente unos datos generalmente accesibles de las sustancias. Además de ello, en todas las variantes se prescindió del empleo de una destilación reactiva. Mediante estas simplificaciones es fácilmente posible para un experto en la especialidad realizar posteriormente los cálculos. Los métodos empleados no poseen ciertamente ninguna exactitud suficiente para el dimensionamiento de instalaciones técnicas, pero las diferencias cualitativas de los circuitos se registran correctamente. En todas las variantes mostradas, el grado de conversión del MTBE se puede aumentar durante el empleo de una destilación reactiva.

En los Ejemplos se usó el método de propiedad "UNIFAC-DMD" (véase la referencia de J. Gmehling, J. Li, y M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), páginas 178-193). Para el reactor R se modeló en cada caso un volumen de reactor de 100 l, suponiéndose un llenado con un catalizador, que se compone formalmente de óxido de magnesio, óxido de aluminio y óxido de silicio y cuya producción se ha descrito en los Ejemplos a y b.

Para el modelado del reactor se utilizó en los cálculos un modelo simétrico de reactor, que se basa en unos extensos datos de medición experimentales obtenidos con este catalizador. Por lo tanto, en los Ejemplos se mencionan también las temperaturas de reacción que se supusieron al realizar el modelado del reactor. Puesto que también se mencionan en cada caso las composiciones de las corrientes entrantes y salientes del escalón de reacción, es posible para un experto en la especialidad, mediante ajuste posterior de los reactores con unos grados de conversión fijamente establecidos, calcular posteriormente el Ejemplo, sin conocer las ecuaciones exactas para la cinética. La presión en el reactor es en todos los ejemplos de 0,8 MPa_(abs).

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 corresponde a la variante que se ha representado en la Fig. 1. Como material de afluencia a la instalación de desdoblamiento del MTBE, se supone según la Fig. 1 un caudal de MTBE (I) (MTBE empleado) de 100 kg/h con la composición que se expone en la Tabla 4 (MTBE típico para combustibles, compárese con la Tabla 1). Puesto que se supone que en este Ejemplo no perturba en el producto de isobuteno una concentración más alta de butenos lineales, hidrocarburos de C₄ saturados e hidrocarburos de C₅, se puede prescindir de una columna K3 como la que se representa en la Fig. 2, y la columna K1 puede usarse solamente para la separación del diisobuteno.

Tabla 4: Composición de la supuesta corriente de entrada de MTBE en la instalación de desdoblamiento de MTBE para el Ejemplo 1.

	MTBE empleado (I)
Caudal másico [kg/h]	100,00
Proporciones en masa [kg/kg]	
Dimetil-éter	
Isobuteno	
1-Buteno / 2-butenos	0,001000
Hidrocarburos de C ₅	0,001500
MTBE	0,979650
2-Metoxi-butano	0,003000
Metanol	0,008500
terc.-Butanol	0,003000
Agua	0,000050
Diisobuteno	0,003300

El MTBE empleado (I) se mezcla con la corriente de retorno (VIII) para dar la corriente de MTBE, que se alimenta a la columna K1 como corriente de afluencia. En el caso de la corriente de retorno (VIII) se trata de la corriente de material destilado de la columna K4, que contiene la cantidad completa del MTBE que no ha sido convertido químicamente en la parte de reacción (R), que contiene los componentes secundarios diisobuteno y 2-metoxi-butano y metanol. La composición supuesta de la corriente de retorno (VIII) y de la corriente de afluencia a la columna K1 que se establece a partir de la mezcla, se representa en la Tabla 5.

Tabla 5: Composición de la corriente de retorno (VIII) y de la corriente de afluencia a la columna K1 para el Ejemplo 1.

	Corriente de retorno (VIII)	Corriente de afluencia a K1
Caudal másico [kg/h]	15,64	115,64
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter	0,000051	0,000007
Isobuteno	0,003168	0,000428
1-Buteno / 2-butenos	0,000161	0,000887
Hidrocarburos de C ₅	0,010212	0,002678
MTBE	0,695113	0,941171
2-Metoxi-butano	0,063845	0,011228
Metanol	0,222966	0,037503
terc.-Butanol	0,000007	0,002595
Agua	0,000086	0,000055
Diisobuteno	0,004391	0,003448

La misión de separación que posee la columna K1 en el Ejemplo 1 es la separación de diisobuteno. La columna tiene 52 escalones teóricos y se hace funcionar con una relación de reflujo de 1,2 y a una presión de 0,95 MPa_(abs). La adición de las sustancias se efectúa por encima del escalón 30, contado desde arriba. La temperatura de la cabeza es de 140,7 °C y la temperatura del sumidero es de 181,2 °C. Como producto de cabeza (II) se obtiene una fracción gaseosa que está exenta de diisobuteno, véase la Tabla 6. El contenido de MTBE es de aproximadamente 94,5 % en masa. Puesto que, como ya se ha mencionado, se debe separar sobre todo el diisobuteno, el 2-metoxi-butano está contenido, con una proporción de aproximadamente 1,1 % en masa, todavía de una manera digna de mención. El contenido de MTBE en el producto de sumidero (III) está situado en 24 % en masa. Mediante una elevación de la relación de reflujo y/o del rendimiento de separación se podría reducir aún más el contenido de MTBE en el producto de sumidero.

Tabla 6: Composición de la corriente de material destilado (II) y de la corriente de sumidero (III) de la columna K1 para el Ejemplo 1.

	Material destilado de K1 (II)	Producto de sumidero de K1 (III)
Caudal másico [kg/h]	115,09	0,55
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter	0,000007	
Isobuteno	0,000430	
1-Buteno / 2-butenos	0,000891	
Hidrocarburos de C ₅	0,002691	
MTBE	0,944511	0,240000
2-Metoxi-butano	0,011125	0,032960
Metanol	0,037682	
terc.-Butanol	0,002607	0,000055
Agua	0,000055	
Diisobuteno		0,726985

La corriente de material destilado (II) de la columna K1 se aporta a la parte de reacción (R) después de un calentamiento adicional hasta la temperatura de reacción. El reactor se hace funcionar a 285 °C y 0,85 MPa_(abs). En el caso de estas condiciones de reacción se establece un grado de conversión del MTBE de aproximadamente 90 %, el grado de conversión de 2-metoxi-butano es de aproximadamente 22 %. La composición del material de descarga desde el reactor (IV) se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7: Composición del material de descarga desde el reactor (IV) así como de la corriente de material destilado (V) y de la corriente de sumidero (VI) de la columna K2 para el Ejemplo 1.

	Material de descarga desde el reactor (IV)	Material destilado de K2 (V)	Producto de sumidero de K2 (VI)
Caudal másico [kg/h]	115,09	65,55	49,54
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter	0,002811	0,004923	0,000016
Isobuteno	0,542440	0,951678	0,001000
1-Buteno / 2-butenos	0,002449	0,004261	0,000051
Hidrocarburos de C ₅	0,002691	0,002289	0,003223
MTBE	0,094451	0,000001	0,219413
2-Metoxi-butano	0,008677		0,020158
Metanol	0,343666	0,036580	0,749953
terc.-Butanol	0,000574		0,001333
Agua	0,001646	0,000269	0,003468
Diisobuteno	0,000597		0,001386

El material de descarga desde el reactor (IV) es condensado parcialmente y aportado en dos fases a la columna K2. La columna tiene 42 escalones teóricos y se hace funcionar con una relación de reflujo de 0,3 y a una presión de 0,65 MPa_(abs). La adición de las sustancias se efectúa por encima del escalón 28, contado desde arriba. La temperatura de la cabeza es de 51,5 °C, y la temperatura del sumidero es de 114,9 °C. El producto de cabeza (V) es un isobuteno que tiene una pureza mayor que 95 % de isobuteno, véase la Tabla 7. Mediante el hecho de que el 2-metoxi-butano se había empobrecido en la columna K1 solamente de una manera insignificante, el contenido de butenos lineales, que han resultado por desdoblamiento del 2-metoxi-butano, con un valor de 4.300 ppm en masa, es relativamente alto, pero siempre está todavía por debajo de 5.000 ppm en masa. De esta manera el producto de isobuteno se puede emplear para muchas síntesis técnicas, en las cuales los butenos lineales no perturban en estas concentraciones. Mediante una extracción con agua, en caso necesario se puede eliminar el metanol, y el agua restante y el dimetil-éter se pueden eliminar mediante una subsiguiente destilación.

El producto de sumidero (VI) de la columna K2 se compone predominantemente del MTBE que no ha sido convertido químicamente (aproximadamente 22 % en masa) y de metanol (aproximadamente 75 % en masa). Junto a ellos están contenidos, entre otros compuestos, el 2-metoxi-butano que no ha sido convertido químicamente, el terc.-butanol, el agua y el diisobuteno que ha resultado por reacción. Esta corriente es aportada a la columna K4.

Tabla 8: Composición de la corriente de sumidero (VII) de la columna K4 para el Ejemplo 1.

	Producto de sumidero de K4 (VII)
Caudal másico [kg/h]	33,90
Proporciones en masa [kg/kg]	
Dimetil-éter	
Isobuteno	
1-Buteno / 2-butenos	
C ₅ -Hidrocarburos de	
MTBE	
2-Metoxi-butano	
Metanol	0,993028
terc.-Butanol	0,001944
Agua	0,005028
Diisobuteno	

La columna K4 tiene 35 escalones teóricos y se hace funcionar con una relación de reflujo de 2,8 y a una presión de 0,15 MPa_(abs). La adición de las sustancias se efectúa por encima del escalón 10, contado desde arriba. La temperatura de la cabeza es de 60,8 °C, y la temperatura del sumidero es de 75,0 °C. La composición del producto de sumidero (VII) se muestra en la Tabla 8, y la composición del material destilado (VIII) de la columna K4 se expone conjuntamente en la Tabla 5. En la columna se destilan por la cabeza el MTBE, el 2-metoxi-butano y el diisobuteno junto con una pequeña cantidad de metanol. En este caso se aprovecha la formación de azeótropos de estos componentes con metanol. Adicionalmente, son separados también todos los compuestos que hierven fácilmente (dimetil-éter, butenos e hidrocarburos de C₅), de manera tal que se puede obtener un producto de sumidero muy puro con más de 99 % en masa de metanol, que contiene como únicos componentes secundarios todavía agua y terc.-butanol. De esta manera, el metanol tiene una pureza tan alta que él constituye un producto vendible y se puede emplear para unas síntesis técnicas usuales, por ejemplo esterificaciones o eterificaciones. En caso necesario, sin embargo el metanol también puede ser concentrado hasta obtener unas purezas todavía más altas en otra etapa de destilación. El material destilado (VIII) de la columna K4 es añadido al material de afluencia y mezclado con él en la columna K1.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 corresponde a la variante que se representa en la Fig. 2 con una separación de hidrocarburos de C₄/C₅ (compuestos que hierven fácilmente) en la columna K3. Como material de afluencia a la instalación de desdoblamiento del MTBE se supone un caudal de MTBE (Ia) de 100 kg/h, la composición de esta corriente permanece inalterada en comparación con el Ejemplo 1, véase la Tabla 4. La columna K1, al contrario que en el Ejemplo 1, debe de separar en el Ejemplo 2 tanto el diisobuteno como también el 2-metoxi-butano.

Tabla 9: Composición de la corriente de material destilado (IX) y de la corriente de sumidero de la columna K4 (I) para el Ejemplo 2.

	Material destilado de K3 (IX)	Producto de sumidero de K4 (I)
Caudal másico [kg/h]	0,30	99,70
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter		
Isobuteno		
1-Buteno / 2-butenos	0,329909	
Hidrocarburos de C ₅	0,470197	0,000075
MTBE	0,100004	0,982324
2-Metoxi-butano	0,000010	0,003009
Metanol	0,083474	0,008272
terc.-Butanol		0,003009
Agua	0,016406	
Diisobuteno		0,003310

A partir de la corriente de MTBE (Ia) se separan primeramente en la columna K3 los hidrocarburos de C₄ y C₅ hasta llegar a un contenido residual de 75 ppm en masa. La columna tiene 52 escalones teóricos y se hace funcionar con una relación de reflujo de 205 y a una presión de 0,45 MPa_(abs). La adición de las sustancias se efectúa por encima del escalón 22, contado desde arriba. La temperatura de la cabeza es de 59,0 °C, y la temperatura del sumidero es de 107,3 °C. El material destilado de esta columna (IX) tiene un contenido residual de 10 % en masa de MTBE. Mediante una elevación de la relación de reflujo y/o del número de los escalones de separación se podría reducir aún más el contenido de MTBE. La Tabla 9 muestra la composición de la corriente de material destilado (IX) y de la corriente de sumidero de la columna K3.

El producto de sumidero de la columna K3, que ha sido liberado amplísimamente de compuestos que hierven fácilmente, se mezcla con la corriente de retorno (VIII) en la corriente de MTBE. En el caso de la corriente de retorno (VIII) se trata nuevamente de la corriente de material destilado de la columna K4, que contiene la cantidad completa del MTBE que no ha sido convertido químicamente en la parte de reacción (R), los componentes secundarios diisobuteno y 2-metoxi-butano y metanol. La composición supuesta de la corriente de retorno (VIII) y de la corriente de afluencia a la columna K1 que se establece a partir de la mezcla se representa en la Tabla 10.

Tabla 10: Composición de la corriente de retorno (VIII) y de la corriente de afluencia de la columna K1 para el Ejemplo 2.

	Corriente de retorno (VIII)	Corriente de afluencia a K1
Caudal másico [kg/h]	22,96	122,66
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter	0,000044	0,000008
Isobuteno	0,001230	0,000230
1-Buteno / 2-butenos	0,000006	0,000001
C ₅ -Hidrocarburos de	0,000176	0,000094
MTBE	0,742844	0,937497
2-Metoxi-butano	0,009274	0,004182
Metanol	0,243818	0,052363
terc.-Butanol	0,000015	0,002449
Agua	0,000176	0,000033
Diisobuteno	0,002417	0,003143

La misión de separación de la columna K1 en el Ejemplo 2 es la separación del diisobuteno y del 2-metoxi-butano. La columna tiene 95 escalones teóricos y se hace funcionar con una relación de reflujo de 3,7 y a una presión de

0,95 MPa_(abs). La adición de las sustancias se efectúa por encima del escalón 32 contado desde arriba. La temperatura de la cabeza es de 139,1 °C, y la temperatura del sumidero es de 153,9 °C. Como producto de cabeza (II) se obtiene una fracción gaseosa, que está exenta de diisobuteno y contiene solamente todavía 2.100 ppm en masa de 2-metoxi-butano, véase la Tabla 11. El contenido de MTBE es de aproximadamente 94,5 % en masa. El contenido de MTBE en el producto de sumidero (III) está situado en aproximadamente 63 % en masa. Mediante una elevación de la relación de reflujo y/o del rendimiento de separación se podría reducir aún más el contenido de MTBE en el producto de sumidero.

Tabla 11: Composición de la corriente de material destilado (II) y de la corriente de sumidero (III) de la columna K1 para el Ejemplo 2.

	Material destilado de K1 (II)	Producto de sumidero de K1 (III)
Caudal másico [kg/h]	120,91	1,75
Proporciones en masa [kg/kg]		
Dimetil-éter	0,000008	
Isobuteno	0,000234	
1-Buteno / 2-butenos	0,000001	
Hidrocarburos de C ₅	0,000095	
MTBE	0,941924	0,631653
2-Metoxi-butano	0,002100	0,148053
Metanol	0,053121	
terc.-Butanol	0,002483	0,000012
Agua	0,000034	
Diisobuteno		0,220282

La corriente de material destilado (II) de la columna K1 se aporta a la parte de reacción (R) después de un calentamiento adicional hasta la temperatura de reacción. El reactor se hace funcionar a 270 °C y 0,85 MPa_(abs). En el caso de presentarse estas condiciones de reacción, se establece un grado de conversión del MTBE de aproximadamente 85 %, y el grado de conversión del 2-metoxi-butano es de aproximadamente 16 %. La composición del material de descarga del reactor (IV) se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12: Composición del material de descarga desde el reactor (IV) así como de la corriente de material destilado (V) y de la corriente de sumidero (VI) de la columna K2 para el Ejemplo 2.

	Material de descarga desde el reactor (IV)	Material destilado de K2 (V)	Producto de sumidero de K2 (VI)
Caudal másico [kg/h]	120,91	64,42	56,48
Proporciones en masa [kg/kg]			
Dimetil-éter	0,002607	0,004877	0,000018
Isobuteno	0,510937	0,958489	0,000500
1-Buteno / 2-butenos	0,000216	0,000404	0,000002
Hidrocarburos de C ₅	0,000095	0,000116	0,000071
MTBE	0,141063		0,301946
2-Metoxi-butano	0,001761		0,003770
Metanol	0,340740	0,035862	0,688455
terc.-Butanol	0,000619		0,001324
Agua	0,001503	0,000251	0,002931
Diisobuteno	0,000459		0,000982

El material de descarga desde el reactor (IV) es condensado parcialmente y aportado en dos fases a la columna K2. El número de escalones, el sitio de adición de las sustancias, la relación de reflujo y la presión de funcionamiento de la columna K2 han quedado inalterados en comparación con Ejemplo 1. La temperatura de la cabeza es de 51,4 °C,

y la temperatura del sumidero es de 114,5 °C. El producto de cabeza (V) es un isobuteno con una pureza mayor que 95 % en masa de isobuteno. Los límites para butenos lineales (< 1.000 ppm en masa) y para hidrocarburos de C₅ (< 1.000 ppm en masa), exigidos en una especificación típica del isobuteno, se respetan con seguridad, véanse las Tablas 2 y 12. Mediante una extracción con agua, en caso necesario se puede eliminar el metanol, el agua restante y el dimetil-éter se pueden separar mediante una subsiguiente destilación y el isobuteno se puede aumentar de concentración hasta una pureza mayor que 99,9 % en masa. Un isobuteno purificado aún más de esta manera cumple la especificación exigida en la Tabla 2.

El producto de sumidero (VI) de la columna K2 se compone predominantemente del MTBE que no se ha convertido químicamente (aproximadamente 30 % en masa) y de metanol (aproximadamente 69 % en masa). Junto a éstos están contenidos, entre otros, el 2-metoxi-butano que no se ha convertido químicamente, el terc.-butanol, el agua y el diisobuteno que ha resultado mediante la reacción. Esta corriente es aportada a la columna K4.

Tabla 13: Composición de la corriente de sumidero (VII) de la columna K4 para el Ejemplo 2.

	Producto de sumidero de K4 (VII)
Caudal másico [kg/h]	33,53
Proporciones en masa [kg/kg]	
Dimetil-éter	
Isobuteno	
1-Buteno / 2-butenos	
Hidrocarburos de C ₅	
MTBE	
2-Metoxi-butano	
Metanol	0,992963
terc.-Butanol	0,002220
Agua	0,004817
Diisobuteno	

El número de escalones, el sitio de adición de las sustancias y la presión de funcionamiento de la columna K4 han quedado inalterados en comparación con el Ejemplo 1. La relación de reflujo es de 1,7. La temperatura de la cabeza es de 62,0 °C, y la temperatura del sumidero es de 75,0 °C. La composición del producto de sumidero (VII) se muestra en la Tabla 13, la composición del material destilado (VIII) de la columna K4 se expone conjuntamente en la Tabla 10. En la columna se destilan por la cabeza el MTBE, el 2-metoxi-butano y el diisobuteno con una pequeña cantidad de metanol. En este caso se aprovecha la formación de azeótropos de estos componentes con metanol. Adicionalmente, se separan también todos los compuestos que hierven fácilmente (dimetil-éter, butenos e hidrocarburos de C₅) de manera tal que se puede obtener un producto de sumidero muy puro con más de 99 % en masa de metanol, que como únicos componentes secundarios contiene todavía agua y terc.-butanol. De esta manera, el metanol tiene una pureza tan alta que constituye un producto vendible y se puede emplear para unas síntesis técnicas usuales, por ejemplo unas esterificaciones o eterificaciones. En caso necesario, el metanol se puede aumentar de concentración hasta unas purezas todavía más altas en otra etapa de destilación. El material destilado (VIII) de la columna K4 es añadido al material de afluencia y mezclado de nuevo con él en la columna K1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isobuteno mediante desdoblamiento del metil-terc.-butil-éter (MTBE) en la fase gaseosa, que está caracterizado por que contiene las etapas de
 - a) separación por destilación de una corriente que contiene MTBE, que se compone de un MTBE empleado (I) y de una corriente de retorno VIII, en la que se obtiene una corriente de cabeza (II) que contiene MTBE y en una corriente de sumidero (III) que hierve a temperatura más alta que el MTBE,
 - b) desdoblamiento catalítico de la corriente de cabeza (II), que se ha obtenido en la etapa a), mediando obtención de un producto de desdoblamiento (IV),
 - c) separación por destilación del producto de desdoblamiento (IV), que se ha obtenido en la etapa b), en una corriente de cabeza (V), que contiene más de 90 % en masa de isobuteno, y en una corriente de sumidero (VI), que contiene diisobuteno, MTBE así como más de un 50 % del metanol que está contenido en el producto de desdoblamiento (IV),
 - d) separación por destilación de la corriente de sumidero que se ha obtenido en la etapa c), en unas condiciones, en las que el metanol se obtiene como un producto de sumidero (VII) y el MTBE se obtiene en más de un 99 % en el producto de cabeza (VIII), y
 - e) devolución del producto de cabeza (VIII) a la etapa a),
 empleándose como corriente (I) un MTBE técnico en el que está presente el 2-metoxi-butano, llevándose a cabo el desdoblamiento en la etapa b) en unas condiciones tales que el grado de conversión del MTBE sea mayor que el grado de conversión del 2-metoxi-butano, de manera tal que el producto de desdoblamiento tenga una concentración de menos que 1.000 ppm en masa de butenos lineales, referida a la fracción de olefinas de C₄, aún cuando la corriente de cabeza (II) tenga una proporción de 2-metoxi-butano (MSBE) mayor que 1.000 ppm en masa en relación con el MTBE, empleándose en la etapa b) del procedimiento un catalizador, que descompone al MTBE con mayor rapidez que al 2-metoxi-butano, de manera tal que la relación de los butenos lineales al isobuteno en la corriente (V) sea más pequeña que la relación del 2 metoxi-butano al MTBE en la corriente (II), y llevándose a cabo la separación por destilación en la etapa a) de tal manera que la corriente (II) obtenida tenga una concentración de 2-metoxi-butano, referida al MTBE, más pequeña que 2.500 ppm en masa.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el desdoblamiento en la etapa b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que tiene una actividad en relación con el desdoblamiento del MTBE, que es mayor en por lo menos 1 % que la actividad en relación con desdoblamiento del 2-metoxi-butano.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el desdoblamiento en la etapa b) se lleva a cabo con un grado de conversión del MTBE en paso directo de 50 a 98 %.
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que a partir de la corriente de cabeza (V) que contiene isobuteno, que se ha obtenido en la etapa c) del procedimiento, se separan en otra etapa f) del procedimiento el metanol por extracción y el dimetil-éter por destilación.
5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque como la corriente (I) se emplea una corriente que contiene MTBE, que se obtiene total o parcialmente mediante una separación de compuestos que hierven fácilmente a partir de una corriente (Ia) que contiene MTBE.

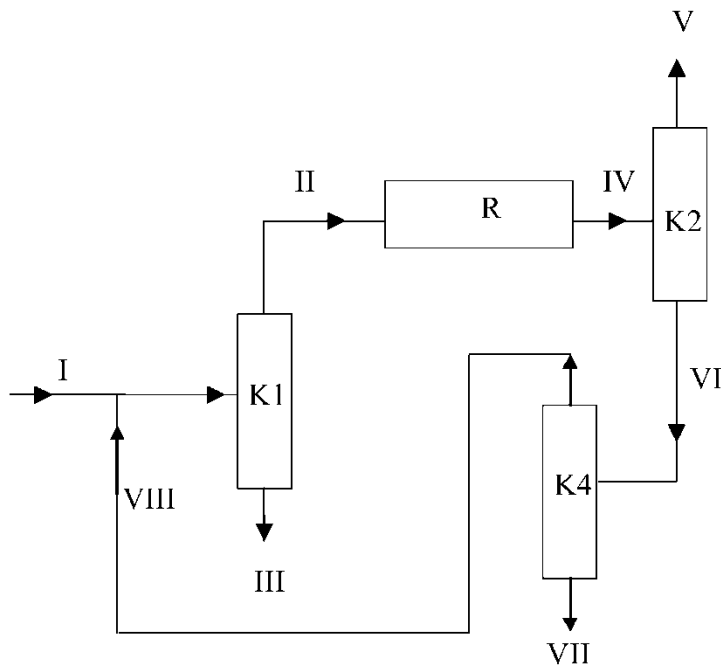


Fig. 1

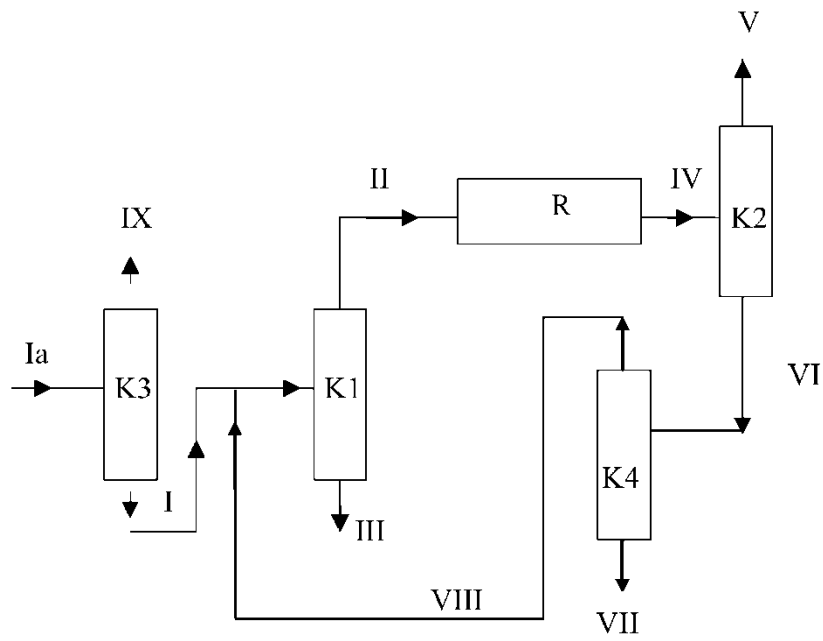


Fig. 2