

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 058**

51 Int. Cl.:

**C07C 319/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2013 PCT/EP2013/063300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009148**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2013 E 13734699 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2872484**

54 Título: **Tioeterificación de mercaptanos en mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub>**

30 Prioridad:

**13.07.2012 DE 102012212317**

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

**19.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEITZ, STEPHAN;  
WINTERBERG, MARKUS;  
MASCHMEYER, DIETRICH;  
GEILEN, FRANK;  
BUKOHL, REINER;  
SCHALLENBERG, JÖRG;  
RIX, ARMIN;  
WOLFF, ANDREAS y  
LEIPOLD, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 690 058 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

Tioeterificación de mercaptanos en mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub>

5 La invención se refiere a un procedimiento para la tioeterificación de mercaptanos con hidrocarburos poliinsaturados, realizado en un reactor con adición de hidrógeno, utilizando un catalizador heterogéneo y en presencia de 1-buteno. Se conoce un procedimiento de este tipo por el documento US5851383.

10 Los hidrocarburos C<sub>4</sub> son compuestos, que se componen exclusivamente de carbono e hidrógeno, ascendiendo el número de átomos de carbono por cada molécula a cuatro. Representantes importantes de los hidrocarburos C<sub>4</sub> son los alquenos y alcanos con cuatro átomos de carbono.

15 Las mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub> son materias primas de la petroquímica aguas abajo. Proceden o bien de craqueadores de vapor (el denominado "craqueo C4") o bien de craqueadores catalíticos de fluido (el denominado "FCC C4"). También se tratan mezclas de mezclas C<sub>4</sub> de diferente procedencia, el denominado "corte C4". Con el propósito de aprovechar los componentes individuales, las mezclas C<sub>4</sub> deben descomponerse de la manera más pura posible en sus componentes.

20 Los mercaptanos son compuestos de la clase R-SH, representando R un resto alquilo y S azufre y H hidrógeno. Los mercaptanos también se denominan tioles. Representantes importantes de los mercaptanos son metilmercaptano y etilmercaptano, también denominados metanotiol o etanotiol. Los mercaptanos aparecen con hasta 1000 ppm como sustancias acompañantes no deseadas en mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub>.

25 Las mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub> técnicas de craqueadores catalíticos (FCC C4) o craqueadores a vapor (craqueo C4) contienen habitualmente además de compuestos saturados y monoinsaturados también compuestos poliinsaturados. Antes de que puedan aislarse compuestos individuales a partir de estas mezclas, con frecuencia es necesario eliminar de la manera más completa posible otros compuestos. Esto puede tener lugar mediante métodos físicos, tal como por ejemplo destilación, destilación extractiva o extracción, pero también mediante una conversión química selectiva de los componentes que deben eliminarse. A este respecto debe prestarse especial atención a la  
30 eliminación lo más completa posible de las impurezas contenidas en la mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub>, tal como componentes que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre, dado que estos pueden, como contaminantes de catalizador, tener efectos negativos sobre las etapas de proceso individuales. Mientras esta impureza normalmente solo está presente en trazas en el craqueo C4, estas también pueden estar en mayores concentraciones en corrientes de FCC C4.

35 Las mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub> de craqueadores a vapor o craqueadores catalíticos fluidizados presentan normalmente los componentes principales expuestos en la tabla 1. (Impurezas no representadas)

Componente	Craqueo C4 [% en masa]	FCC C4 [% en masa]
Isobutano	1 – 3	20 – 40
n-Butano	6 – 11	5 – 15
1-Buteno	14 – 20	10 – 20
2-Butenos	4 – 8	20 – 35
Isobuteno	20 – 28	10 – 20
1,3-Butadieno	40 – 45	menos de 1

Tabla 1: Composiciones típicas de craqueo C4 y FCC C4

40 La composición de las materias primas puede fluctuar enormemente según la procedencia del material. A los componentes C<sub>4</sub> expuestos se le suman además hidrocarburos con más o menos átomos de carbono, así como impurezas tales como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, compuestos que contienen nitrógeno y oxígeno en cantidades reducidas.

45 El procesamiento de FCC C4 puede tener lugar en una variante de tal manera que en primer lugar se reduzca la concentración del isobutano por medio de una etapa destilativa en una destilación hasta un valor de menos del 5% en masa, de manera especialmente preferible menos del 3% en masa. Al mismo tiempo se eliminan o se minimizan los componentes de bajo punto de ebullición presentes en la mezcla (por ejemplo, hidrocarburos C<sub>3</sub>, compuestos  
50 ligeros que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre). En la etapa siguiente se eliminan en una columna todos los componentes de alto punto de ebullición (por ejemplo, hidrocarburos C<sub>5</sub>, compuestos pesados que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre) a través de la cola. En la siguiente etapa se elimina el isobuteno, por ejemplo, haciéndolo reaccionar con metanol para dar metil-terc-butil éter (MTBE) y eliminando este mediante destilación. Si debe obtenerse isobuteno puro, el metil-terc-butil éter puede dividirse a continuación de nuevo en isobuteno y  
55 metanol.

Para el procesamiento adicional de la mezcla C<sub>4</sub> tienen que hacerse reaccionar los compuestos poliinsaturados que quedan aún con ayuda de un proceso de hidrogenación selectiva para dar los compuestos monoinsaturados y

saturados correspondientes. Ahora pueden separarse por destilación 1-buteno y el isobutano que queda en una pureza suficiente y procesarse adicionalmente los 2-butenos que quedan y el n-butano. Con frecuencia se convierten los 2-butenos mediante dimerización en octenos, que a continuación se convierten por medio de hidroformilación en alcoholes plastificantes de PVC. Los hidrocarburos C<sub>4</sub> saturados pueden usarse, por ejemplo, como agentes de expansión.

Si en el proceso de hidrogenación selectiva antes de la separación de 1-buteno no se reduce la concentración del compuesto poliinsaturado hasta un valor de menos de 10 ppm, entonces no se alcanzan los requisitos de pureza para el 1-buteno, que se utilizan en polimerizaciones. Por lo demás, los compuestos poliinsaturados suprimen la actividad catalítica de los catalizadores para la dimerización de los 2-butenos.

El procesamiento de corrientes C<sub>4</sub> de craqueadores a vapor o craqueadores catalíticos se describe básicamente en K.-D. Wiese, F. Nierlich, DGMK-Tagungsbericht 2004-3, ISBN 3-936418-23-3.

Las demandas para las selectividades en los procesos para la hidrogenación selectiva de hidrocarburos poliinsaturados son especialmente altas, dado que, en el caso de la hidrogenación excesiva, es decir la hidrogenación de compuestos monoinsaturados, así como la isomerización de dobles enlaces terminales para dar dobles enlaces internos, se destruyen los productos valiosos. Al mismo tiempo, en la depuración fina de corrientes, que ya presentan un contenido reducido de compuestos poliinsaturados, tienen que reducirse adicionalmente las concentraciones de compuestos poliinsaturados hasta valores por debajo de 10 ppmw.

Procesos o catalizadores para la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en alta concentración (aproximadamente del 30 al 50%) en corrientes C<sub>4</sub> se describen en los documentos EP0523482, DE3119850, EP0992284 y EP0780155.

En el caso de corrientes C<sub>4</sub> catalíticas puede suceder ahora, que además de los componentes ligeros que contienen azufre que pueden eliminarse de manera destilativa ya en la separación de componentes de bajo punto de ebullición, tal como por ejemplo H<sub>2</sub>S, COS o MeSH, y los compuestos de azufre de mayor punto de ebullición ya separados en la columna C<sub>5</sub>, tal como por ejemplo disulfuro de dimetilo, estén contenidos además componentes de punto de ebullición medio de tipo mercaptano (por ejemplo etanotiol). Estos no pueden eliminarse sin más de manera destilativa de la corriente C<sub>4</sub>. La presencia de mercaptanos no es deseable por varios motivos en el procesamiento de corrientes C<sub>4</sub> o lo altera:

- a) Si están presentes mercaptanos (por ejemplo, etanotiol) en la alimentación para la hidrogenación selectiva, entonces estos inhiben la conversión catalítica del 1,3-butadieno. Así, los compuestos poliinsaturados ramificados pueden encontrarse en el producto siguiente (por ejemplo 1-buteno) y poner en peligro su pureza.
- b) Si los compuestos poliinsaturados llegan debido a la conversión insuficiente en la hidrogenación selectiva, provocada por el contenido en mercaptano, a la alimentación para la oligomerización de los n-butenos, entonces desactivan el catalizador de oligomerización.
- c) Si los mercaptanos llegan a la alimentación para la oligomerización de los n-butenos, entonces desactivan el catalizador de oligomerización.
- d) Se sabe que mediante la carga del catalizador de hidrogenación selectiva con componentes que contienen azufre pueden formarse catalizadores activos para la hidroisomerización. Mediante los mercaptanos presentes en la alimentación para la hidrogenación selectiva puede formarse un catalizador de hidroisomerización tal, que conduce a una isomerización no deseada del 1-buteno en 2-butenos.

La invención descrita en el presente documento se plantea como objetivo evitar estos problemas durante el procesamiento de corrientes C<sub>4</sub>.

Como estado de la técnica puede realizarse en presencia de mercaptanos un proceso para la extracción de los mercaptanos con solución cáustica acuosa y posterior transformación oxidativa de los mercaptanos en disulfuros, para reducir la concentración de los mercaptanos hasta valores de aproximadamente 5 - 15 ppm. Un procedimiento de este tipo se ofrece para la utilización industrial por parte de la empresa UOP LLC con el nombre MEROX®. (G. A. Dziabis, "UOP MEROX PROCESS" en Robert Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, 3ª edición, 2004 McGraw-Hill)

La desventaja del proceso MEROX® consiste en que, además del elevado esfuerzo de aparatos, también se producen grandes cantidades de corrientes de agua y de solución cáustica, cuya eliminación es compleja. Además, no hay una separación completa de mercaptanos superiores (por ejemplo, etanotiol). Por tanto, tienen que llevarse a cabo obligatoriamente medidas adicionales para la eliminación de estas proporciones restantes de mercaptanos en el caso de un uso químico adicional. Esto tiene lugar, por ejemplo, mediante eliminación por adsorción.

Procedimientos de adsorción para la desulfuración de corrientes C<sub>4</sub> se describen en los documentos DE3914817C2 y DE19845857A1.

5 Alternativamente se conocen procesos para la tioeterificación de los mercaptanos con hidrocarburos insaturados con hidrogenación simultánea de los hidrocarburos poliinsaturados e isomerización simultánea del 1-buteno para dar 2-butenos, lo que reduce la concentración de los mercaptanos hasta valores menores de 1 ppm y la de los hidrocarburos poliinsaturados C<sub>4</sub> hasta valores menores de 10 ppm, así como pone la concentración del 1-buteno in equilibrio para dar 2-buteno.

10 El documento US5851383 describe un procedimiento de este tipo para la tioeterificación simultánea de mercaptanos para dar tioéteres de mayor punto de ebullición, la hidrogenación selectiva de olefinas poliinsaturadas en corrientes FCC-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> y la isomerización de monoolefinas ligeras. El proceso se realiza en un reactor de lecho fijo en una fase puramente líquida y como catalizador sirve níquel sobre óxido de aluminio. El hidrógeno se añade en un exceso molar de dos veces con respecto a la diolefina.

15 El documento US5463134 describe un procedimiento para la tioeterificación catalizada por ácido simultánea de mercaptanos con butenos para dar tioéteres de mayor punto de ebullición y la eliminación de olefinas mediante oligomerización en ausencia de hidrógeno en una corriente C<sub>4</sub> rica en parafina. El proceso se realiza en un reactor de lecho fijo en una fase puramente líquida y como catalizador sirve un intercambiador iónico ácido.

20 El documento WO 2003062178 describe un procedimiento para la preparación de corrientes C<sub>4</sub> para una alquilación de isobutano con butenos. A este respecto, se lleva a cabo entre otros una tioeterificación simultánea de mercaptanos para dar tioéteres de mayor punto de ebullición, una hidrogenación selectiva de olefinas poliinsaturadas y una isomerización de monoolefinas ligeras. El proceso se realiza en un reactor de lecho fijo en una fase puramente líquida y como catalizador sirve níquel sobre óxido de aluminio. El hidrógeno se añade en un exceso molar de diez veces con respecto a la diolefina.

30 La desventaja de dichos procedimientos de tioeterificación consiste en que además de la conversión de los mercaptanos y las diolefinas también tiene lugar una isomerización de 1-olefinas, especialmente 1-buteno. Esto conduce a una fuerte disminución del contenido en 1-olefina, de modo que ya no es posible un aislamiento dirigido posterior de las 1-olefinas. Sin embargo, las 1-olefinas son productos valiosos demandados, pueden aislarse y aprovecharse produciendo beneficios.

35 En paralelo a la isomerización no deseada, en el documento WO2003062178 y en el documento US5851383, debido al hidrógeno utilizado en exceso molar también tiene lugar una hidrogenación de las monoolefinas. Esto conduce a una reducción significativa del contenido en monoolefinas total en la corriente de producto, que por consiguiente ya no está disponible para reacciones posteriores (por ejemplo, oligomerización).

40 En vista de este estado de la técnica, la invención se basa en el objetivo de perfeccionar un procedimiento del tipo mencionado al principio, de tal manera que se aumente el valor añadido de la corriente de materia prima C<sub>4</sub> utilizada.

Este objetivo se alcanza porque el hidrógeno se dosifica a la reacción de tal manera que la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados ascienda como máximo a uno.

45 Por tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la tioeterificación de mercaptanos con hidrocarburos poliinsaturados, realizado en un reactor con adición de hidrógeno, utilizando un catalizador heterogéneo y en presencia de 1-buteno, en el que la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados ascienda como máximo a uno.

50 El proceso según la invención puede convertir mercaptanos en tioéteres de alto punto de ebullición con conversión completa, al mismo tiempo suprimir casi completamente una isomerización significativa de 1-buteno para dar butenos internos, así como impedir completamente una hidrogenación de los butenos.

55 En contra de lo que espera el experto en la técnica, en el marco de la presente invención se muestra que los mercaptanos pueden hacerse reaccionar en presencia de 1,3-butadieno e hidrógeno hasta por debajo del límite de detección para dar tioéteres de mayor punto de ebullición, haciéndose retroceder enormemente la isomerización de 1-buteno e impidiéndose completamente la hidrogenación de butenos. El límite de detección de los mercaptanos se encuentra actualmente a aproximadamente 50 ppbw, es decir a un porcentaje en peso de  $50 \cdot 10^{-9}$ .

60 En el marco de la presente invención, la cantidad de hidrógeno que debe mantenerse es como máximo equimolar con los hidrocarburos poliinsaturados contenidos en la mezcla de hidrocarburos. La relación molar de hidrógeno con respecto a los hidrocarburos poliinsaturados se encuentra entre 0,01 y 0,8. De manera especialmente preferible se encuentra entre 0,1 y 0,5.

65 Una gran ventaja de este procedimiento es que, el 1-buteno contenido en la corriente de C<sub>4</sub> debido a la proporción de hidrógeno reducida apenas se isomeriza y además está disponible como producto valioso. Además, el

procedimiento hace que pueda prescindirse de un lavado MEROX® costoso. Solo mediante los límites que deben mantenerse exactamente para la cantidad de hidrógeno suministrada se consigue que puedan eterificarse mercaptanos en un procedimiento hasta valores de concentración de menos de 50 ppbw con hidrocarburos poliinsaturados C<sub>4</sub> para dar tioéteres de alto punto de ebullición, sin que a este respecto tenga lugar una

5 hidrogenación de los butenos monoinsaturados igualmente contenidos en la alimentación, así como una isomerización destacable del 1-buteno.

Un rasgo esencial del procedimiento es que sin hidrógeno no tiene lugar ninguna conversión de mercaptanos.

10 En el caso de los hidrocarburos poliinsaturados, que se tioeterifican con los mercaptanos, se trata preferiblemente de 1,3-butadieno, y/o de but-3-en-1-ina y/o de 1,2-butadieno. Estos dienos y acetilenos están presentes en particular en el FCC-C<sub>4</sub> solo en cantidades reducidas y tienen que hidrogenarse aguas debajo de todos modos completamente y por consiguiente ya no están disponibles como producto valioso. A partir de corrientes de craqueo

15 C<sub>4</sub> que contienen mucho 1,3-butadieno se separa previamente de manera independiente el 1,3-butadieno y aprovecharse. Los butadienos restantes que quedan a este respecto en la corriente C<sub>4</sub> pueden aprovecharse entonces para la tioeterificación.

Una ventaja especial del procedimiento es que, además del mercaptano altamente reactivo, el metanotiol también es reactivo con respecto a los mercaptanos superiores (por ejemplo, etanotiol). Es decir, preferiblemente se tioeterifican

20 los mercaptanos contenidos en la corriente metanotiol y/o etanotiol con hidrocarburos poliinsaturados.

A la mezcla de hidrocarburos que debe hidrogenarse se le puede añadir de manera opcional adicionalmente monóxido de carbono. El contenido en monóxido de carbono en la alimentación asciende en este caso a entre 0,05 y 20 ppm de monóxido de carbono, con respecto a la masa de la mezcla de hidrocarburos. Preferiblemente se añaden

25 entre 0,5 y 5 ppm de monóxido de carbono. Dosificaciones por encima de 20 ppm ya no mejoran los resultados. El monóxido de carbono se dosifica por separado al reactor o se proporciona a la corriente C<sub>4</sub> entrante.

El monóxido de carbono actúa como moderador adicional, que reduce una isomerización de 1-buteno para dar 2-

30 butenos.

Como catalizador para la tioeterificación son adecuados catalizadores heterogéneos, que contienen un metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos.

Básicamente, la tioeterificación según la invención no está combinada con ningún catalizador de metal del grupo VIII determinado. Preferiblemente, el metal se encuentra en forma portada sobre un material portador inerte. En el caso del material portador se trata, por ejemplo, de óxido de aluminio, gel de sílice o carbón activo. Preferiblemente se utiliza óxido de aluminio como material portador.

35

Si el catalizador utilizado es un catalizador a base de paladio, entonces tiene una concentración de paladio, que se encuentra entre el 0,01 y el 3%, con respecto a la masa del portador. Preferiblemente se encuentra entre el 0,1 y el 1%, de manera muy especialmente preferible entre el 0,3 y el 0,5%. El catalizador tiene una superficie interna (determinada mediante adsorción de gas según la norma DIN ISO 9277) de desde 50 hasta 400 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre 100 y 300 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferible entre 200 y 300 m<sup>2</sup>/g.

40

Han demostrado ser especialmente ventajosos para la tioeterificación los catalizadores con envoltura, que comprenden óxido de aluminio como portador y paladio como metal catalíticamente activo.

45

La temperatura de entrada de la alimentación del reactor se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0 hasta 180°C, preferiblemente en el intervalo de desde 60 hasta 150°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 80 hasta 130°C. La presión se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,2 hasta 5 MPa, preferiblemente en el intervalo de desde 0,6 hasta 4 MPa, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 1 hasta 3 MPa. En todos los casos, la presión tiene que seleccionarse de tal manera que el hidrógeno permanezca completamente disuelto y no aparezca en el reactor ninguna fase de gas.

50

La tioeterificación se hace funcionar preferiblemente como procedimiento en fase líquida. Esto significa que todos los componentes en el catalizador se encuentran en fase líquida o se introducen de manera líquida en el reactor. En particular, esto significa que el hidrógeno y dado el caso también el monóxido de carbono están completamente disueltos en la fase líquida.

55

Por consiguiente, la adición de hidrógeno a la mezcla de hidrocarburos que debe hidrogenarse tiene lugar en forma finamente distribuida y cantidades tales, en las que siempre está presente una fase líquida homogénea antes de la entrada en el reactor de hidrogenación.

60

Las mezclas de hidrocarburos que deben eterificarse pueden contener hasta 1000 wppm de mercaptanos, es decir una proporción en peso de 10<sup>-3</sup>. La tioeterificación puede realizarse en una o varias etapas de reacción. En el caso de que esté contenida una cantidad de mercaptanos tan grande en la alimentación, que la cantidad de hidrógeno

65

necesaria ya no sea soluble en la alimentación, entonces la alimentación puede diluirse mediante un modo de funcionamiento en circulación. Alternativamente, el hidrógeno puede suministrarse en varias cantidades parciales, distribuidas por la longitud del reactor o por las etapas de reacción individuales.

5 Tras la conversión completa de los mercaptanos en tioéteres de alto punto de ebullición es posible una separación destilativa de estos tioéteres. De este modo se reduce el contenido en tioéteres de la mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub> que queda hasta menos de 50 ppbw. Por consiguiente, junto con una posible separación de componentes de bajo punto de ebullición dispuesta aguas arriba del reactor de tioeterificación y una destilación de componentes de elevado punto de ebullición dispuesta aguas abajo del reactor de tioeterificación es posible una eliminación completa  
10 de todos los componentes que contienen azufre de la mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub>.

La concentración de olefinas poliinsaturadas puede medirse en línea por medio de cromatografía de gases y ajustarse después de manera exacta la cantidad de hidrógeno. Esto es válido igualmente para los compuestos de azufre.

15 El procedimiento se emplea preferiblemente en mezclas de hidrocarburos C<sub>4</sub> que contienen mercaptanos, que proceden de craqueadores catalíticos (FCC C<sub>4</sub>) o de craqueadores a vapor (craqueo C<sub>4</sub>). Naturalmente también puede procesarse el corte C<sub>4</sub>.

20 Preferiblemente, la mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub> usada como alimentación se somete previamente a una separación destilativa de componentes de bajo punto de ebullición, en particular de isobutano.

Alternativamente, el procedimiento se emplea antes de la separación de isobutano.

25 Tras la tioeterificación según la invención, en el transcurso del procesamiento y el aprovechamiento de la corriente C<sub>4</sub> sigue al menos una de estas etapas de procedimiento:

- separación destilativa de tioéteres;
- 30 • eliminación por adsorción de componentes de azufre;
- hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno para dar 1-buteno y/o para dar 2-buteno;
- separación destilativa de 1-buteno;
- 35 • oligomerización de 2-butenos para dar olefinas con más de 4 átomos de carbono;
- separación destilativa de n-butano y/o de isobutano;
- 40 • eterificación de isobuteno con metanol para dar metil-terc-butil éter (MTBE) y separación del MTBE producido.

También pueden disponerse varias de las etapas de procesamiento expuestas después de la tioeterificación. La secuencia puede seleccionarse de diferente manera, según la composición de la corriente procesada.

45 Durante el procesamiento de FCC C<sub>4</sub> se prefiere especialmente esta secuencia:

1. separación destilativa de tioéteres;
- 50 2. eliminación por adsorción de componentes de azufre;
3. eterificación de isobuteno con metanol para dar MTBE y separación del MTBE producido
4. hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno para dar 1-buteno y/o 2-buteno;
- 55 5. separación destilativa de 1-buteno;
6. oligomerización de 2-butenos para dar olefinas con más de 4 átomos de carbono.

60 La separación destilativa de los tioéteres tiene lugar de la manera habitual en la técnica en una columna de destilación. Preferiblemente se separan al mismo tiempo componentes de elevado punto de ebullición que acompañan a la corriente C<sub>4</sub>, tal como hidrocarburos C<sub>5</sub>, junto con los tioéteres. La corriente C<sub>4</sub> desulfurizada se extrae a través de la cabeza de la columna de destilación.

65 Una columna de destilación utilizada preferiblemente en esta etapa de procedimiento presenta preferiblemente desde 40 hasta 150 etapas de separación teóricas, preferiblemente desde 40 hasta 100 y de manera especialmente

- preferible desde 50 hasta 80 etapas de separación teóricas. La relación de reflujo asciende, en función del número de etapas implementadas, de la composición de la alimentación de columna y de las purezas necesarias del destilado y el producto de cola, preferiblemente a entre 0,5 y 5, de manera especialmente preferible a entre 1 y 2,5.
- 5 A este respecto, la relación de reflujo está definida como corriente másica del reflujo dividido entre la corriente másica del destilado. La columna se hace funcionar preferiblemente con una presión de funcionamiento de desde 0,1 hasta 2,0 MPa (absolutos), preferiblemente desde 0,5 hasta 1,2 MPa (absolutos). Para calentar la columna puede utilizarse por ejemplo vapor. La condensación puede tener lugar, según la presión de funcionamiento seleccionada, contra la solución refrigerante, el agua de enfriamiento o el aire. Sin embargo, los vapores desprendidos en la cabeza de la columna pueden integrarse térmicamente también con otras columnas en el
- 10 procedimiento, por ejemplo, con la columna para la separación del isobutano. En este caso, el condensador de la columna sirve al mismo tiempo como evaporador de la columna de componentes de bajo punto de ebullición. El producto de cola puede aprovecharse térmicamente o aprovecharse como sustancia útil de otros procesos, por ejemplo, en una instalación de gas de síntesis.
- 15 Básicamente, con la tioeterificación según la invención y la separación destilativa posterior de los tioéteres producidos pueden eliminarse todos los mercaptanos nocivos para el catalizador. Sin embargo, dado que los efectos de cantidades residuales mínimas de compuestos de azufre en el proceso posterior pueden provocar daños graves, la separación de azufre debe diseñarse de manera redundante. Para ello se prevé preferiblemente un lecho adsorbedor, a través del que se conduce la corriente de cabeza de la separación destilativa de tioéteres y a este
- 20 respecto adsorbe cantidades residuales mínimas de compuestos que contienen azufre. Por regla general el adsorbedor apenas se ocupa. En el caso de una alteración del funcionamiento en la tioeterificación o la destilación posterior, el adsorbedor mantiene también una gran carga de compuestos de azufre alejada de etapas de procesamiento catalíticas posteriores. Adsorbentes adecuados para la desulfuración de corrientes C<sub>4</sub> se describen en el documento DE3914817C2 o en los documentos DE3825169A1 y DE19845857A1.
- 25 La desulfuración por adsorción se realiza preferiblemente a una presión de desde 0,1 hasta 5 MPa y una temperatura de desde 20 hasta 160°C en la fase líquida. Componentes traza típicos, que se eliminan a través de la purificación con el adsorbedor, son por ejemplo compuestos de azufre, de nitrógeno, de oxígeno o de halógeno.
- 30 A partir de la mezcla C<sub>4</sub> así obtenida se hace reaccionar en el procedimiento según la invención preferiblemente el isobuteno contenido con metanol en intercambiadores iónicos ácidos obteniendo una mezcla de reacción de MTBE y se separa el MTBE. En principio pueden utilizarse para ello todos los procedimientos conocidos para la síntesis de MTBE, por ejemplo, la síntesis de MTBE puede tener lugar de manera análoga a la descripción en el documento DE10102082A1.
- 35 El Butadieno que queda, que no reaccionó con los mercaptanos para dar tioéteres, se hace reaccionar preferiblemente en una etapa de hidrogenación de manera selectiva para dar butenos. Dado que en las corrientes C<sub>4</sub> el 1,3-butadieno es el butadieno más frecuencia, se hidrogena – a ser posible sin hidrogenación de las olefinas restantes - para dar 1-buteno y/o 2-buteno.
- 40 De manera especialmente preferible, la hidrogenación selectiva del 1,3-butadieno tiene lugar a aproximadamente 40°C en la fase líquida, a una relación molar de 1,3-butadieno con respecto a hidrógeno de 1,1 y con adición de 1 ppm de monóxido de carbono en un catalizador de paladio. Dado que estas condiciones de reacción se diferencian claramente de las de la tioeterificación, ambas etapas no pueden tener lugar en el mismo reactor. Un procedimiento
- 45 adecuado para la hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno para dar 1-buteno y/o 2-buteno se da a conocer en el documento DE102010030990A1. También el documento DE3143647A1 muestra un procedimiento adecuado.
- La hidrogenación tiene lugar en fase líquida en un catalizador de lecho fijo que contiene paladio con hidrógeno con adición de monóxido de carbono como moderador. A este respecto, el hidrógeno y el monóxido de carbono están
- 50 disueltos en la mezcla de hidrocarburos completamente. Como cantidad de hidrógeno se añade al menos aquella necesaria estequiométricamente para la hidrogenación de los compuestos poliinsaturados para dar los monoenos. Puede calcularse a partir de la composición de la corriente C<sub>4</sub> que debe hidrogenarse.
- La cantidad de CO que debe referirse a la masa de la corriente C<sub>4</sub> que debe hidrogenarse asciende al menos a 0,05
- 55 ppm. Cantidades de más 20 ppm no conducen convencionalmente a ninguna mejora esencial adicional de los resultados de hidrogenación, de modo que se prefieren cantidades de desde 0,05 hasta 10 ppm. La cantidad de CO que debe dosificarse de manera óptima en el respectivo proceso puede determinarse fácilmente de manera experimental, tal como se describe en el documento DE3143647A1.
- 60 El catalizador para la hidrogenación selectiva presenta del 0,1 al 2% en masa de paladio sobre un portador. A tales portadores pertenecen, por ejemplo, óxido de aluminio, gel de sílice, silicato de aluminio y carbón activo. Por litro de catalizador utilizado se utiliza preferiblemente una cantidad de hidrocarburo en el intervalo de desde 5 hasta 300 litros.
- 65 La temperatura, a la que se realiza la hidrogenación, asciende a desde 0 hasta 75°C. Se prefieren muy especialmente temperaturas de alrededor de 40°C.

La presión de procedimiento tiene que ser suficientemente grande, para mantener la fase líquida a la temperatura seleccionada y para disolver una cantidad suficiente de hidrógeno y monóxido de carbono. La presión de reacción asciende a menos de 20 MPa, preferiblemente menos de 6 MPa, preferiblemente menos de 2 MPa. Una presión de reacción típica asciende a 1,5 MPa.

Preferiblemente, la hidrogenación se realiza en múltiples etapas, de manera especialmente preferible en dos etapas. A este respecto, la alimentación de hidrógeno tiene lugar antes de cada uno de los reactores, la de monóxido de carbono preferiblemente en el primero de los reactores. Los reactores pueden hacerse funcionar con recirculación de producto.

A continuación de la hidrogenación selectiva es apropiado separar el producto valioso 1-buteno. Esto puede tener lugar mediante destilación en una o varias columnas de destilación. En una forma de realización preferida, la separación del 1-buteno tiene lugar en dos columnas de destilación. En la primera columna de destilación se separa en primer lugar una fracción rica en isobutano y en 1-buteno de la mezcla C<sub>4</sub> como producto de cabeza, en una columna de destilación adicional se separa entonces la corriente rica en isobutano y en 1-buteno. En estas columnas se obtiene 1-buteno muy puro como producto de cola. Como producto de cabeza se obtiene una fracción rica en isobutano, que contiene además dado el caso componentes de bajo punto de ebullición (por ejemplo, hidrocarburos C<sub>3</sub>).

Con el 1-buteno puro producido en esta etapa de procesamiento contiene preferiblemente menos de 5000 ppm de masa, preferiblemente menos de 2000 ppm de masa y de manera especialmente preferible menos de 1500 ppm de masa de isobuteno y es un producto intermedio demandado. Puede utilizarse, por ejemplo, como comonomero en la producción de polietileno (LLDPE o HDPE) así como de polímeros mixtos de etileno-propileno. Se utiliza además como agente de alquilación y es una sustancia de partida para la producción de butano-2-ol, óxido de buteno, valeraldehído.

Además del 1-buteno, según la composición de partida de los hidrocarburos C<sub>4</sub>, durante el procesamiento destilativo de la corriente se producen fracciones ricas en isobutano. Estas pueden purificarse de manera adicional, preferiblemente para dar isobutano puro. El isobutano obtenido durante el procesamiento tiene preferiblemente una pureza de al menos el 90% en masa de isobutano, de manera especialmente preferible el 95% en masa de isobutano y contiene preferiblemente menos de 1000 wppm, de manera especialmente preferible menos de 200 wppm de olefinas. Una purificación para dar isobutano puro puede tener lugar, por ejemplo, mediante la hidrogenación completa de los alquenos todavía contenidos para dar alcanos y la posterior destilación.

Indicaciones adicionales para la realización de la separación de 1-buteno se encuentran en los documentos DE102005062700A1 y DE102005062699A1.

Especialmente susceptibles para los contaminantes de catalizador eliminados en el procedimiento según la invención son las oligomerizaciones. Por tanto, es apropiado someter la corriente C<sub>4</sub> liberada de mercaptanos según la invención a continuación a una oligomerización, en el transcurso de la cual se oligomerizan 2-butenos y dado el caso también el 1-buteno que queda para dar olefinas con más de 4 átomos de carbono.

En esta etapa de procedimiento se oligomerizan los butenos obteniendo oligómeros en un catalizador heterogéneo que presenta níquel, silicio y aluminio. El procedimiento en el que se basa esta etapa de procedimiento se ha establecido en la bibliografía como proceso OCTOL®, que se describe en Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect. 1), páginas 31 a 33 así como en las publicaciones DE3914817, EP1029839 y DE102004018753.

La oligomerización tiene lugar en presencia de catalizadores con portadores que contienen níquel heterogéneo. Como materiales portadores, los catalizadores pueden presentar, por ejemplo, dióxido de silicio y óxido de aluminio, silicatos de aluminio o zeolitas. Tales catalizadores se conocen en la bibliografía técnica y se describen por ejemplo en el documento DE4339713A1 o WO0137989.

La oligomerización se realiza a temperaturas (de reacción) de desde 0 hasta 200°C, preferiblemente de 50 a 130°C, y presiones de desde 0,1 hasta 70 MPa, preferiblemente desde 0,1 hasta 10 MPa y de manera especialmente preferible desde 0,5 hasta 3 MPa.

Mediante la oligomerización de los butenos se obtienen como oligómeros en particular olefinas con ocho, doce, dieciséis, veinte o más átomos de carbono. Estas olefinas pueden usarse, por ejemplo, para la producción de alcoholes plastificantes (alcoholes C<sub>9</sub> o C<sub>13</sub>) o de alcoholes (alcoholes C<sub>13</sub>, C<sub>17</sub> o C<sub>21</sub>) para la producción de materias primas de detergente. Preferiblemente se procesan de manera destilativa antes del procesamiento adicional en una o varias fracciones, teniendo lugar preferiblemente la separación en una fracción con dibutenos (principalmente olefinas C<sub>8</sub>), una fracción con tributeno (olefinas C<sub>12</sub>) y una fracción con oligómeros superiores (olefinas C<sub>16+</sub>). A partir de los dibutenos pueden obtenerse mediante hidroformilación, hidrogenación y destilación alcoholes isononílicos, que se usan en gran medida como alcoholes plastificantes. A partir de los tributenos pueden obtenerse

mediante reacciones análogas alcoholes isotrideclicos. A partir de la fracción C<sub>16+</sub>, mediante la hidrogenación para dar parafinas puede accederse a mezclas de parafinas de alta pureza.

5 En una forma de realización especialmente preferida de la invención, directa o indirectamente tras la tioeterificación sigue una separación destilativa combinada de tioéteres y de 1-buteno. En particular, esta separación de tioéteres y de 1-buteno combinada tiene lugar tras una hidrogenación selectiva de butadieno. A este respecto, la separación destilativa combinada de los tioéteres y de 1-buteno tiene lugar preferiblemente en una columna de extracción lateral, de cuya cabeza se separa 1-buteno y dado el caso isobutano, mientras que en la cola de la columna de extracción lateral se producen los tioéteres. De la extracción lateral se extrae refinado III, una mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub> en su mayor parte liberada de butadieno, de isobuteno y de 1-buteno y se suministra por ejemplo a una oligomerización. La ventaja de una separación combinada de los tioéteres y de 1-buteno en una columna de extracción lateral consiste en que una columna de extracción lateral produce costes de inversión menores que dos columnas individuales.

15 Siempre que después de la tioeterificación esté prevista una síntesis de MTBE, es apropiado separar de manera destilativa el metil-terc-butil éter (MTBE) formado a este respecto a partir de isobuteno y metanol conjuntamente con los tioéteres como mezcla de éteres. Esta forma de realización preferida combina la separación de MTBE destilativa y la separación de los tioéteres en una etapa.

20 Sin embargo, la separación de los dos éteres no tiene lugar por separado en una columna de extracción lateral, sino en una columna de destilación convencional, en cuya cola se produce una mezcla de éteres, que consiste esencialmente en MTBE y tioéteres. Dado que los tioéteres se forman en menor medida que el MTBE, la mezcla de éteres representa más exactamente un MTBE con impurezas de tioéteres.

25 La impureza que debe esperarse a este respecto del MTBE con tioéteres es tan reducida, que la mezcla de éteres puede enriquecer la reserva de combustible como MTBE técnico. Por ello no es necesaria una separación independiente de la mezcla de éteres en tioéteres y MTBE puro. Por este motivo se suprime la separación independiente de los tioéteres, porque puede tener lugar con la separación de MTBE de todos modos necesaria: Los costes de inversión y de funcionamiento de la instalación se reducen de este modo.

30 Mediante las figuras se explican más detalladamente ahora algunas formas de realización preferidas de la presente invención. Muestran:

35 Figura 1: un diagrama de bloques de una primera forma de realización;

Figura 2: un diagrama de bloques de una segunda forma de realización;

Figura 3: un diagrama de bloques de una tercera forma de realización;

40 Figura 4: un diagrama de bloques de una cuarta forma de realización;

Figura 5: un diagrama de bloques de una quinta forma de realización.

45 Un diagrama de bloques de una primera forma de realización preferida, con el que puede realizarse el procedimiento según la invención, se representa en la Figura 1. La corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> que contiene mercaptanos (10) se suministra a la etapa de tioeterificación (S10). Opcionalmente, a esta etapa también se le suministra CO. En la etapa de tioeterificación se suministra también hidrógeno (15). En la etapa de tioeterificación se hacen reaccionar los mercaptanos contenidos completamente para dar tioéteres, el 1,3-butadieno contenido solo se hace reaccionar parcialmente.

50 La corriente libre de mercaptanos (20) se suministra a una etapa de destilación (S20), en la que los tioéteres producidos se separan completamente con componentes de mayor punto de ebullición adicionales, por ejemplo, hidrocarburos C<sub>5</sub>, como corriente de cola (21). Siempre que no esté presente ningún componente de elevado punto de ebullición adicional, los tioéteres también pueden separarse posteriormente junto con otros componentes de elevado punto de ebullición formado a continuación, por ejemplo, MTBE. En el caso de una separación de componentes de elevado punto de ebullición directa (S20) se suministra la corriente de cabeza ahora libre de azufre (30) a una etapa de hidrogenación (S40). En esta etapa de hidrogenación se hidrogena además el 1,3-butadieno contenido con hidrógeno (45) de manera selectiva para dar 1- y 2-buteno. Opcionalmente, a esta etapa se le suministra también CO. La corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> ahora libre de azufre y de 1,3-butadieno (40) puede utilizarse ahora como materia prima en procedimientos de producción químicos adicionales.

65 Una segunda forma de realización preferida del procedimiento se representa en la Figura 2. En esta variante de procedimiento se separan de la corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> (10) en una primera etapa de destilación (S1) componentes de bajo punto de ebullición (12), particularmente isobutano. El procesamiento adicional de la corriente en su mayor parte libre de componentes de bajo punto de ebullición (11) tiene lugar tal como se describió anteriormente en la Figura 1.

Una tercera forma de realización preferida del procedimiento se representa en la Figura 3. En esta variante de procedimiento se suministra la corriente (30) tras la separación de componentes de elevado punto de ebullición (S20) a una etapa de eterificación (S30). En esta etapa se suministra un alcohol (31), preferiblemente metanol, y el isobuteno contenido se convierte en un éter, preferiblemente metil-terc-butil éter (MTBE). El éter se separa como componente de elevado punto de ebullición (32) y la corriente libre de isobuteno (35) se suministra a la etapa de hidrogenación (S40) ya descrita anteriormente.

Una cuarta forma de realización preferida del procedimiento se representa en la Figura 4. Como la forma de realización mostrada en la Figura 3, este proceso comprende una síntesis de MTBE (S30) dispuesta después de la tioeterificación (S10). Sin embargo, los tioéteres no se descargan en una etapa de separación independiente de manera correspondiente a la etapa de destilación (S20) de la tercera forma de realización, sino junto con el MTBE como mezcla de éteres de alto punto de ebullición (32) de la etapa de eterificación (S30).

Una quinta forma de realización preferida del procedimiento se representa en la Figura 5. La corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> que contiene mercaptanos (10) se suministra a la etapa de tioeterificación (S10). Opcionalmente a esta etapa también se le suministra CO. A la etapa de tioeterificación también se le suministra hidrógeno (15). En la etapa de tioeterificación se hacen reaccionar los mercaptanos contenidos completamente para dar tioéteres, el 1,3-butadieno contenido solo se hace reaccionar parcialmente.

La corriente libre de mercaptanos (20) se suministra entonces a una etapa de hidrogenación (S40). En esta etapa de hidrogenación se hidrogena además el 1,3-butadieno contenido con hidrógeno (45) para dar 1- y 2-buteno. Opcionalmente, a esta etapa también se le suministra CO. La corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> ahora libre de mercaptanos y de 1,3-butadieno (40) se alimenta entonces a una columna de extracción lateral (S50), en la que tiene lugar una separación combinada de 1-buteno y isobutano (41) a través de la cabeza. De la extracción lateral se extrae refinado III (50). Los tioéteres 21 se extraen de la cola de la columna de extracción lateral (S50). Por tanto, en la columna de extracción lateral (50) tiene lugar una separación destilativa combinada de tioéteres y de 1-buteno.

A continuación, se explicará más detalladamente la presente invención mediante ejemplos.

Formas de realización alternativas de la presente invención pueden obtenerse de manera análoga.

La tioeterificación se realiza en un reactor de lecho fijo con camisa de calefacción, a través de la que fluye un aceite portador térmico (Marlotherm SH de Sasol Olefins & Surfactants GmbH). Como catalizador se usan 0,54 litros de un catalizador con envoltura con el 0,5% de paladio sobre óxido de  $\gamma$ -aluminio en forma de barra. En el caso del catalizador se trata de NOBLYST® H1427-1 que puede obtenerse de Evonik Industries AG.

La superficie interna específica del catalizador asciende aproximadamente a 250 m<sup>2</sup>/g y el volumen de poros aproximadamente a 0,8 cm<sup>3</sup>/g. El grosor de la capa de paladio asciende aproximadamente a 0,05 mm. Para la producción de la mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub> que debe tioeterificarse se mezclan refinado III, 1,3-butadieno y etanotiol. La mezcla de eductos y de productos se analizan mediante cromatografía de gases.

#### Ejemplo 1 (según la invención)

Componente	1,3-Butadieno	1-Buteno	2-Butenos	n-Butano	etanotiol
Alimentación [% en peso]	0,513	27,710	44,987	26,292	0,00210
Descarga [% en peso]	0,345	27,552	45,325	26,284	0,00000

#### Condiciones de reacción

T [°C]	P [bar]	Relación n(H <sub>2</sub> )/n(dieno)	Isomerización de 1-buteno [%]
91	24	0,30	0,57

#### Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Componente	1,3-Butadieno	1-Buteno	2-Butenos	n-Butano	etanotiol
Alimentación [% en peso]	0,485	26,220	45,182	27,652	0,00200
Descarga [% en peso]	0,0	14,454	56,943	28,153	0,00010

#### Condiciones de reacción

T [°C]	P [bar]	Relación n(H <sub>2</sub> )/n(dieno)	Isomerización de 1-buteno [%]
96	24	2,06	44,87

#### Ejemplo 3 (según la invención)

Componente	1,3-Butadieno	1-Buteno	2-Butenos	n-Butano	etanotiol
------------	---------------	----------	-----------	----------	-----------

Alimentación [% en peso]	0,502	29,489	46,949	22,502	0,00210
Descarga [% en peso]	0,325	29,276	47,381	22,461	0,00000

## Condiciones de reacción

T [°C]	P [bar]	Relación n(H <sub>2</sub> )/n(dieno)	Isomerización de 1-buteno [%]
122	24	0,30	0,75

**Ejemplo 4 (según la invención)**

5

Componente	1,3-Butadieno	1-Buteno	2-Butenos	n-Butano	etanotiol
Alimentación [% en peso]	0,185	26,140	45,398	27,808	0,00200
Descarga [% en peso]	0,111	25,867	45,787	27,766	0,00000

## Condiciones de reacción

T [°C]	P [bar]	Relación n(H <sub>2</sub> )/n(dieno)	Isomerización de 1-buteno [%]
118	24	0,54	1,04

**Ejemplo 5 (según la invención)**

10

Componente	1,3-Butadieno	1-Buteno	2-Butenos	n-Butano	metanotiol
Alimentación [% en peso]	0,509	31,570	43,547	23,874	0,00207
Descarga [% en peso]	0,386	31,349	43,899	23,868	0,00000

## Condiciones de reacción

T [°C]	P [bar]	Relación n(H <sub>2</sub> )/n(dieno)	Isomerización de 1-buteno [%]
105	24	0,29	0,70

**Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)**

15

Componente	1,3-Butadieno	1-Buteno	2-Butenos	n-Butano	etanotiol
Alimentación [% en peso]	0,506	38,882	39,693	20,414	0,00200
Descarga [% en peso]	0,508	38,897	39,700	20,392	0,00199

## Condiciones de reacción

T [°C]	P [bar]	Relación n(H <sub>2</sub> )/n(dieno)	Isomerización de 1-buteno [%]
88	20	0,00	-0,04

20 Las tablas de ejemplo muestran en cada caso la composición esencial de la corriente de alimentación y de descarga del reactor de lecho fijo en diferentes condiciones de reacción (sin impurezas).

25 En el ejemplo 1 se muestran los resultados de la tioeterificación de aproximadamente 5000 ppm de 1,3-butadieno y aproximadamente 21 ppm de etanotiol en el caso de una cantidad de hidrógeno según la invención. Puede verse que el etanotiol puede eterificarse hasta una proporción en masa de 0 ppm, sin que se pierdan grandes proporciones de producto valioso 1-buteno. El 1-buteno solo reacciona en un 0,59% (conversión =  $(m_{\text{entrada}} - m_{\text{salida}}) / m_{\text{entrada}}$ ).

30 En el ejemplo 2 se ajusta un exceso de hidrógeno análogo al del documento US5851383 con respecto a 1,3-butadieno de 2 (mol/mol). También en este caso están presentes aproximadamente 5000 ppm de 1,3-butadieno y aproximadamente 20 ppm de etanotiol en la alimentación. Sin embargo, en el caso de esta alta cantidad de hidrógeno se reduce la proporción en masa de etanotiol solo hasta un valor de aproximadamente 1,0 ppm, lo que no es aceptable en la depuración fina de cortes C<sub>4</sub>. Adicionalmente el contenido en 1-buteno disminuye en más del 44%, mientras que la proporción de n-butano como indicación de una hidrogenación total aumenta en 5000 ppm.

35 En el ejemplo 3 se eleva la temperatura hasta 122°C. También en este caso pueden tioeterificarse a aproximadamente 5000 ppm de 1,3-butadieno aproximadamente 21 ppm de etanotiol hasta una proporción en masa de 0 ppm, sin que se pierdan grandes proporciones de los productos valiosos. El 1-buteno se hace reaccionar solo en un 0,75% para dar 2-butenos, mientras que la proporción de butanos no aumenta como indicación de una hidrogenación total.

40 En el ejemplo 4 se disminuye la concentración de alimentación de 1,3-butadieno hasta aproximadamente 1000 ppm y al mismo tiempo se eleva la relación de hidrógeno con respecto a dieno de 0,30 a 0,54. También en este caso pueden tioeterificarse aproximadamente 20 ppm de etanotiol hasta una proporción en masa de 0 ppm, sin que se pierdan grandes proporciones de los productos valiosos. Mediante la relación hidrógeno/dieno aumentada se hace reaccionar ahora un 1,04% de 1-buteno, lo que sin embargo es todavía un valor muy pequeño. Sin embargo, no  
45 tiene lugar una hidrogenación total para dar butanos.

5 En el ejemplo 5 se muestran los resultados de la tioeterificación de aproximadamente 5000 ppm de 1,3-butadieno y aproximadamente 21 ppm de metanotiol en el caso de una cantidad de hidrógeno según la invención. Puede verse que también el metanotiol puede eterificarse hasta una proporción en masa de 0 ppm, sin que se pierdan grandes proporciones de producto valioso 1-buteno. El 1-buteno se hace reaccionar solo en un 0,70%.

10 En el ejemplo 6 se trabaja sin hidrógeno en la corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub>. También en este caso están presentes aproximadamente 5000 ppm de 1,3-butadieno y aproximadamente 20 ppm de etanotiol en la alimentación. Sin hidrógeno no se influye en la proporción en masa de etanotiol, es decir, no tiene lugar una tioeterificación sin suministro de hidrógeno.

Finalmente se resumirán una vez más las ideas básicas de la invención y su utilidad esencial:

15 Las corrientes de hidrocarburo C<sub>4</sub> contaminadas con mercaptanos, que proceden en la mayoría de los casos de craqueadores catalíticos, no son adecuadas para someterse a una oligomerización, dado que los mercaptanos dañan enormemente el catalizador de oligomerización. Hasta el momento se purificaron tales corrientes en un proceso MEROX® costoso, no consiguiéndose sin embargo completamente la eliminación de los mercaptanos. Esto requirió una eliminación por adsorción de los mercaptanos que quedan antes de la oligomerización. La invención se basa en la idea de eterificar todos los mercaptanos presentes en la corriente C<sub>4</sub> para dar un peso molecular mayor, para posibilitar una separación por destilación de los tioéteres producidos. Sorprendentemente se encontró que la tioeterificación puede tener lugar en un catalizador heterogéneo, cuando está presenta una cantidad muy reducida de hidrógeno. Una gran ventaja de este procedimiento es que apenas se isomeriza el 1-buteno contenido en la corriente C<sub>4</sub> debido a la proporción de hidrógeno reducida y además está disponible como producto valioso, así como no tiene lugar ninguna hidrogenación completa para dar butanos. 25 Además, el procedimiento hace que un lavado MEROX® costoso sea prescindible.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la tioeterificación de mercaptanos con hidrocarburos poliinsaturados, realizado en un reactor con adición de hidrógeno, utilizando un catalizador heterogéneo y en presencia de 1-buteno, caracterizado porque la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados asciende a entre 0,01 y 0,8.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de hidrógeno con respecto a hidrocarburos poliinsaturados asciende a entre 0,1 y 0,5.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los mercaptanos se tioeterifican con hidrocarburos poliinsaturados, que se seleccionan del grupo que comprende: 1,3-butadieno, but-3-en-1-ina y 1,2-butadieno.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque el etanotiol y/o el metanotiol se tioeterifica con hidrocarburos poliinsaturados.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza en presencia de monóxido de carbono, ascendiendo el contenido en monóxido de carbono en la alimentación del reactor a menos de 20 ppm, con respecto a la masa de la alimentación.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador heterogéneo contiene un metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque en el caso del catalizador se trata de un catalizador con envoltura, que comprende óxido de aluminio como portador y paladio como metal catalíticamente activo.
- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de entrada de la alimentación en el reactor asciende a entre 0°C y 180°C; preferiblemente a entre 60°C y 150°C y de manera muy especialmente preferible a entre 80°C y 130°C.
- 35 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se hace funcionar como procedimiento en fase líquida, de tal manera que el hidrógeno está completamente disuelto en la fase líquida.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como alimentación para el reactor se usa una mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub>.
- 40 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla usada como alimentación se somete previamente a una separación destilativa de componentes de bajo punto de ebullición, en particular de isobutano.
- 45 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque a la tioeterificación le sigue al menos una etapa de procedimiento, seleccionada del grupo que comprende:
- separación destilativa de tioéteres;
  - eliminación por adsorción de compuestos de azufre;
  - hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno para dar 1-buteno y/o para dar 2-buteno;
  - 50 • separación destilativa de 1-buteno;
  - oligomerización de 2-butenos para dar olefinas con más de 4 átomos de carbono;
  - separación destilativa de n-butano y/o de isobutano;
  - 55 • eterificación de isobuteno con metanol para dar metil-terc-butil éter (MTBE) y separación del MTBE producido.
- 60 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque a la tioeterificación le sigue una separación destilativa combinada de tioéteres y de 1-buteno.
- 65 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, siguiendo a la tioeterificación una eterificación de isobuteno con metanol para dar metil-terc-butil éter (MTBE), caracterizado porque después tiene lugar una separación por destilación de una mezcla de éteres que comprende MTBE y tioéteres.

Figura 1

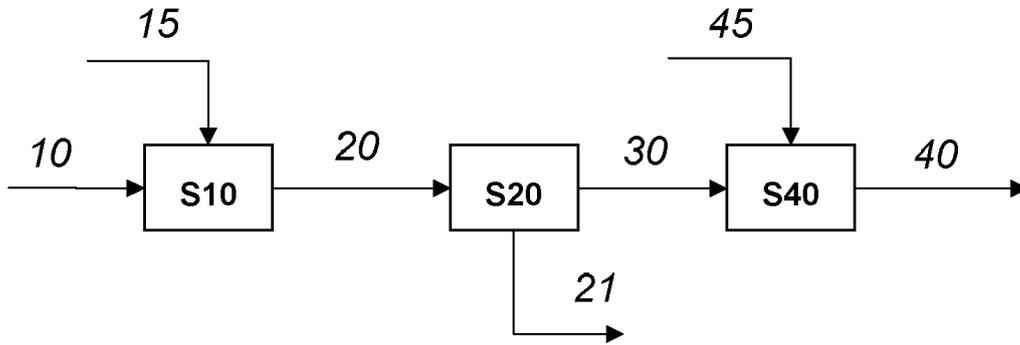


Figura 2

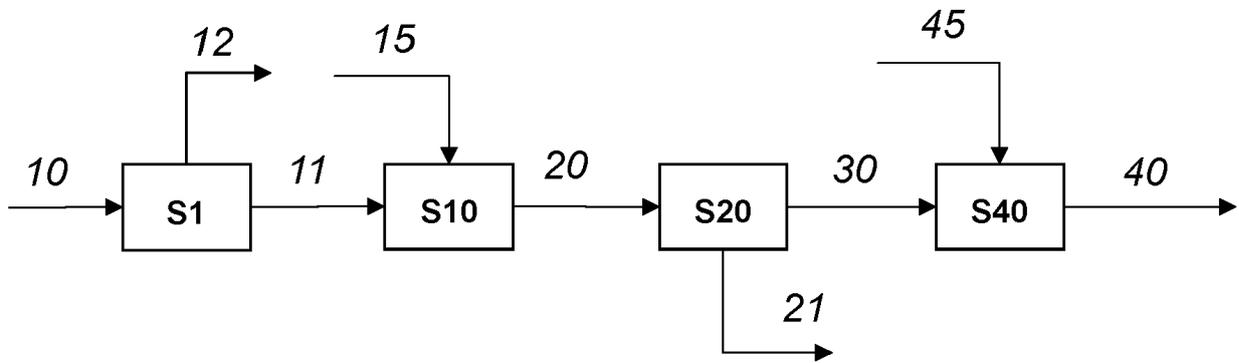


Figura 3

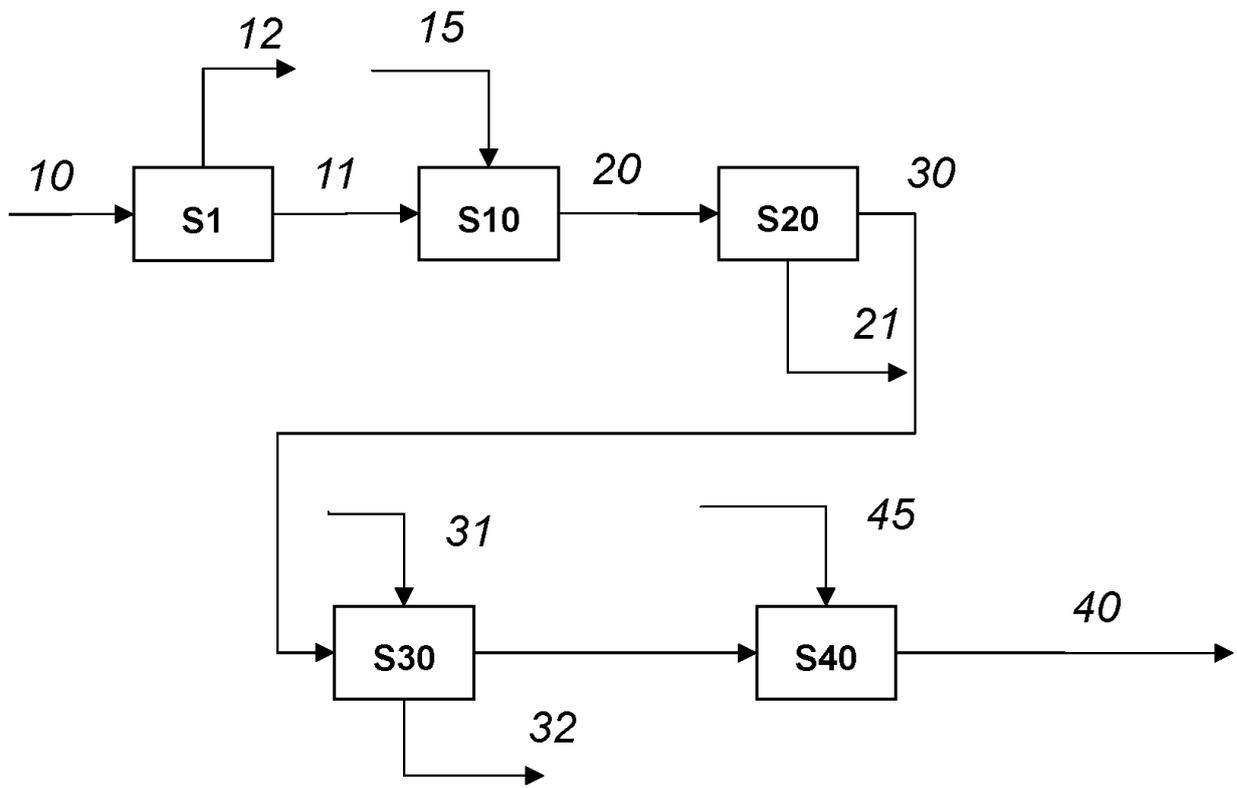


Figura 4

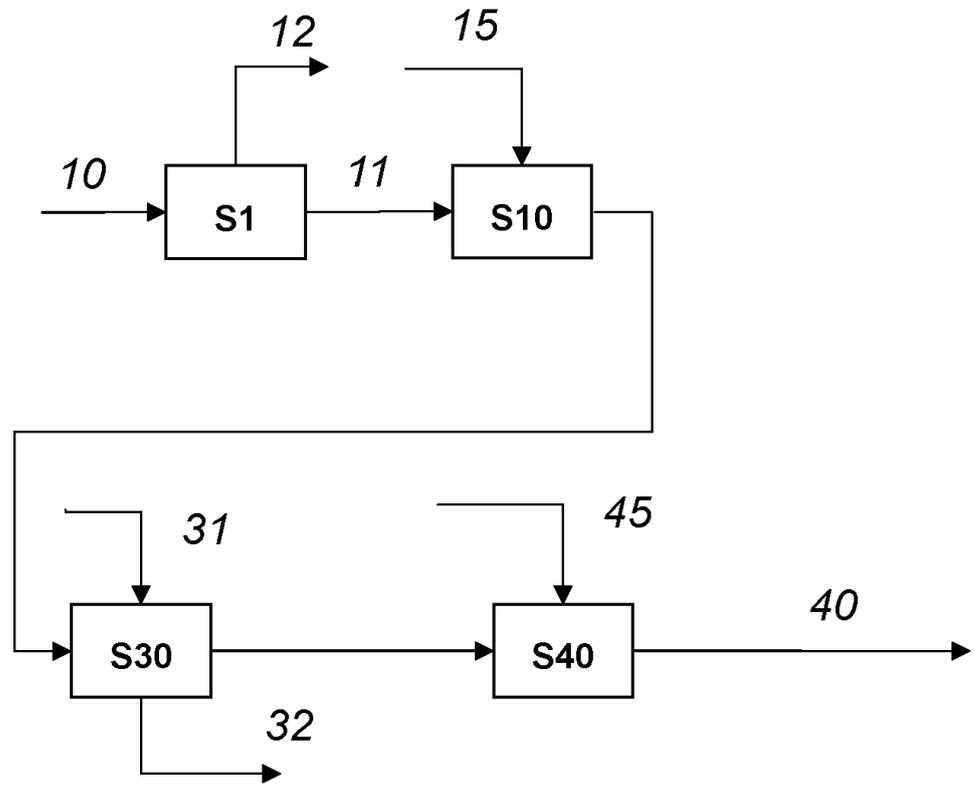


Figura 5

