

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 558**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/09 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2004** **E 04101656 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012** **EP 1489062**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isobuteno a partir de terc-butanol**

30 Prioridad:

17.06.2003 DE 10327215

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

10.04.2013

73 Titular/es:

EVONIK OXENO GMBH (100.0%)
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1
45772 MARL, DE

72 Inventor/es:

BECKMANN, ANDREAS DR.;
BÜSCHKEN, WILFRIED DR.;
GRUND, GERDA DR. y
REUSCH, DIETER DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 400 558 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de isobuteno a partir de terc-butanol

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isobuteno mediante disociación de terc-butanol (TBA) en resinas de intercambio de iones de carácter ácido.

10 Isobuteno es una sustancia de partida para la producción de caucho de butileno, poliisobutileno, oligómeros de isobuteno, aldehído C₅ y ácidos carboxílicos C₅ ramificados. Además, se emplea como agente alquilante y como producto intermedio para la producción de peróxidos.

15 En las corrientes técnicas, el isobuteno se presenta junto con hidrocarburos C₄ saturados e insaturados. A partir de estas mezclas el isobuteno no puede ser separado de forma rentable mediante destilación debido a la escasa diferencia en los puntos de ebullición o bien del muy pequeño factor de separación entre isobuteno y 1-buteno. Por lo tanto, isobuteno se obtiene a partir de mezclas técnicas de hidrocarburos, haciendo reaccionar el isobuteno para formar un derivado que se puede separar fácilmente de la mezcla remanente de hidrocarburos, y porque el derivado aislado se puede volver a disociar en isobuteno y agentes de derivatización.

20 Habitualmente, el isobuteno es separado a partir de cortes C₄, por ejemplo de la fracción C₄ de un craqueador al vapor, como sigue. Después de separar la mayor parte de los hidrocarburos varias veces insaturados, principalmente butadieno, mediante (destilación por) extracción o hidrogenación selectiva para formar butenos lineales, la mezcla remanente (refinado I o craqueo C₄ hidrogenado) se hace reaccionar con alcohol o agua. En el caso de utilizar metanol, a partir de isobuteno se forma metil-terc-butil-éter (MTBE) y, en el caso de emplear agua, resulta terc-butanol (TBA). Después de su separación, los dos productos pueden disociarse inversamente a su formación en isobuteno.

25 La disociación de TBA se puede llevar a cabo de una manera más sencilla que la separación de MTBE y resultan menos productos secundarios. La disociación catalizada con ácidos de TBA para la obtención de isobuteno de elevada pureza es conocida. Esta disociación puede llevarse a cabo en la fase gaseosa o líquida.

30 La deshidratación de TBA en la fase gaseosa se lleva a cabo en catalizadores de aluminosilicato de carácter ácido tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 255 948, o en óxidos de aluminio tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 3 665 048, o en zeolitas tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 93/21139. El inconveniente de estos procedimientos estriba en que debido a las elevadas temperaturas y a las elevadas concentraciones en isobuteno condicionadas por el proceso, resultan productos secundarios mediante dimerización o bien oligomerización del isobuteno formado. Mediante la disminución de la concentración de isobuteno en el precursor en forma de vapor mediante la adición de gas inerte se pretende minimizar estas reacciones secundarias. Con ello resulta un esfuerzo adicional.

40 Para la deshidratación de TBA en fase líquida se conocen varios procedimientos. En el documento DE 29 53 583, la deshidratación de TBA se lleva a cabo en una columna, cuya parte inferior está llena de cuerpos de relleno y cuya parte superior está llena de una resina intercambiadora de iones de carácter ácido. Una disolución acuosa de TBA se alimenta de forma continua en la columna justo por debajo de la resina intercambiadora de iones. Como producto de cabeza se obtiene una corriente con contenido en isobuteno, cuya rectificación proporciona, en otra columna, isobuteno con una pureza del 99,95%. La conversión del TBA asciende a 99%. No se da a conocer el rendimiento en isobuteno.

50 En el documento DE 29 13 796, la disociación de TBA se lleva a cabo en una caldera con agitador en la que una resina intercambiadora de iones de carácter ácido se suspende en una disolución a base de TBA y agua, en un intervalo de presiones de 5 a 7 bar y en un intervalo de temperaturas de 110 a 120°C. En la fase líquida de este reactor se introduce una mezcla gaseosa a base de agua y TBA. En la parte superior del reactor se desprende una mezcla gaseosa consistente en isobuteno, TBA y agua. En la salida del fondo se retira, de manera regulada conforme a la norma, una mezcla líquida consistente en agua, TBA y productos secundarios. El producto de cabeza se separa por destilación en isobuteno y en una mezcla a base de agua y TBA, la cual es devuelta al reactor. La fase extraída líquida del reactor se separa en al menos dos columnas en agua, productos secundarios tales como oligómeros del isobuteno y TBA que es devuelto al reactor. Junto a la complejidad de la instalación, lo desventajoso es que mediante la sollicitación mecánica el catalizador es dañado, lo cual condiciona una duración escasa.

En el documento DE 31 51 446, la retro-disociación de TBA en isobuteno y agua se lleva a cabo en una resina intercambiadora de iones de carácter fuertemente ácido dispuesta en un lecho fijo, en fase homogénea y líquida a temperaturas de 80°C a 150°C y presiones de 5 a 25 bar, y el producto de salida homogéneo y líquido de la reacción se separa en una o varias columnas en isobuteno, productos secundarios, agua y una mezcla de agua-TBA que es devuelta al reactor. En tal caso, todo el TBA devuelto al reactor contiene más agua que la que corresponde al azeótropo de terc-butanol y agua. Condicionado por el retorno de una gran cantidad de agua, el rendimiento espacio-tiempo del procedimiento no es particularmente elevado y se requiere un elevado gasto de energía para la separación de las sustancias. Aparte, las grandes cantidades del circuito significan además una complejidad operativa muy grande o bien un dimensionamiento de los sistemas de aparatos correspondientemente grande.

Dado que los procedimientos conocidos no eran satisfactorios en relación con la selectividad, rendimiento espacio-tiempo, gasto de energía y/o inversión, existía la misión de desarrollar un procedimiento que no presentara estos inconvenientes.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que se pueden reducir la relación del circuito y, con ello, la complejidad de aparatos así como el gasto de energía para la formación de isobuteno a partir de terc-butanol, debido a que el reactor en el que se lleva a cabo la disociación es hecho funcionar de modo isotérmico o al menos casi isotérmico.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de isobuteno mediante disociación de terc-butanol en al menos un reactor en una resina intercambiadora de iones de carácter fuertemente ácido, dispuesta en el lecho fijo en este reactor, para formar isobuteno y agua a una temperatura de 80 a 150°C y a una presión de 5 a 25 bar, y subsiguiente separación de la mezcla de reacción en isobuteno, productos secundarios, agua y al menos una mezcla a base de terc-butanol no disociado y agua, caracterizado porque el reactor es hecho funcionar de un modo casi isotérmico con una diferencia de temperaturas entre las corrientes de entrada y de salida menores que 15 K y porque el procedimiento se lleva a cabo de manera que la disociación en la primera zona de reacción se lleva a cabo hasta el equilibrio de la reacción de disociación, en una subsiguiente zona de separación se separa isobuteno en forma gaseosa y en una zona de reacción que se une a la anterior se lleva a cabo la disociación de nuevo hasta el equilibrio de la reacción de disociación y, en el caso de que estén presentes otras zonas de separación y zonas de reacción, se repiten de manera correspondiente estas etapas del procedimiento.

“Casi isotérmico” significa que la diferencia de temperaturas entre las corrientes de entrada y de salida (corriente de precursor y de producto) es menor que 15, preferiblemente menor que 10 K y, de manera particularmente preferida menor que 5 K y de manera muy particularmente preferida, menor que 1 K. El producto de alimentación al reactor se compone de corriente de precursor reciente y de una o varias corrientes de retorno que presentan una mezcla a base de terc-butanol no disociado y agua, siendo la relación en masa de corriente de precursor reciente a la suma de las corrientes de retorno menor que 1:10, preferiblemente menor que 1:5 y, de manera muy particularmente preferida, menor que 1:3.

Además, objeto de la presente invención es un sistema de reactor para la realización isotérmica de reacciones en equilibrio en la fase líquida en catalizadores en lecho fijo en los que al menos uno de los productos de reacción se presenta en parte, preferiblemente en la parte predominante, en forma gaseosa, bajo condiciones de temperatura y presión a las que todos los precursores así como al menos un producto de reacción se presentan predominantemente en forma líquida, en particular para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, el cual se caracteriza porque el sistema de reactor presenta al menos dos zonas de reacción separadas constructivamente una de otra, que en cada caso presentan un catalizador dispuesto en el lecho fijo, así como dispositivos para la realización isotérmica en temperatura, estando presente entre dos zonas de reacción en cada caso una zona de separación que presenta medios con los que al menos una parte de al menos uno de los productos de la reacción en equilibrio se transforma mediante variación de presión o de temperatura en la fase gaseosa, se separa de la mezcla de reacción y se expulsa del reactor, y con los que la mezcla de reacción restante es transferida a la siguiente zona de reacción, pudiendo estar presente eventualmente un medio adicional con el cual se ajuste la temperatura o la presión, en la zona de reacción siguiente, al mismo valor que en la zona de reacción que antecede. Este reactor o este sistema de reactor puede utilizarse particularmente para la realización de reacciones endotérmicas tales como, por ejemplo, la disociación de éteres terciarios para formar las correspondientes iso-olefinas y alcoholes.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible, en el caso de una selectividad de la disociación de terc-butanol de igual magnitud, operar con corrientes de materiales claramente menores, en particular con cantidades de materiales menores conducidas en circuito. De este modo se puede reducir la demanda de energía y las dimensiones de los sistemas de aparatos con respecto a procedimientos habituales conforme al estado conocido de la técnica.

Mediante la realización del procedimiento en un modo de realización especial de una configuración en la que están presentes varios reactores o zonas de reacción conectados en serie, estando presente entre estas zonas de reacción en las que se lleva a cabo la disociación en fase líquida homogénea, en cada caso una zona de separación en la que se evapora el isobuteno y se separa en forma de gas a partir de la mezcla de reacción, es posible de manera sencilla llevar a cabo la disociación más allá de la relación de equilibrio, dado que en las zonas de separación se retira del equilibrio una parte del isobuteno.

Mediante la separación de agua, separación empleada en el modo de realización preferido del procedimiento de acuerdo con la invención en la disociación de TBA, a partir del producto de salida del reactor o bien de otras corrientes que presentan agua por medio de una membrana pueden continuar reduciéndose las corrientes de sustancias a tratar. De este modo, se pueden continuar aumentando las conversiones por cada paso del reactor.

En lo que sigue se describe el procedimiento de acuerdo con la invención, sin que el procedimiento deba limitarse a estas formas de realización.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de isobuteno mediante disociación de terc-butanol en al menos un reactor, en una resina intercambiadora de iones de carácter fuertemente ácido dispuesta en el lecho fijo en este reactor para formar isobuteno y agua, preferiblemente a una temperatura de 80 a 150°C y una presión de 5 a 25 bar y subsiguiente separación de la mezcla de reacción en isobuteno, productos secundarios, agua y al menos una mezcla a base de alcohol terc-butilico no disociado y agua, se caracteriza porque el reactor es hecho funcionar de modo casi isotérmico con una diferencia de temperaturas entre las corrientes de entrada y de salida (corrientes de precursor y de producto) menor que 15, preferiblemente menor que 10 K y, de manera particularmente preferida, menor que 5 K y de manera muy particularmente preferida menor que 1 K. El material de alimentación al reactor se compone de corriente de precursor reciente y de una o varias corrientes de retorno que presentan una mezcla a base de terc-butanol no disociado y agua, siendo la relación en masa de corriente de precursor reciente a la suma de las corrientes de retorno menor que 1:10, preferiblemente menor que 1:5 y de manera muy particularmente preferida menor que 1:3. Puede ser ventajoso emplear varios reactores que estén dispuestos en serie o en paralelo, haciéndose funcionar preferiblemente a todos los reactores de modo isotérmico. Pueden emplearse diferentes tipos de reactores en los que la resina intercambiadora de iones puede estar presente en forma de lecho fijo tales como, por ejemplo, reactores de lecho fijo, reactores de haces de tubos o reactores de otro tipo constructivo. Los reactores empleados deben presentar medios para un modo de funcionamiento isotérmico, es decir, para la evacuación o aportación de calor tales como, p. ej., intercambiadores de calor. El o los reactores se hacen funcionar de modo casi isotérmico, es decir, la diferencia de temperaturas entre las corrientes de entrada y de salida (corrientes de precursor y de producto) es menor que 15, preferiblemente menor que 10 K, preferiblemente en ciclo continuo y pueden ser recorridos de arriba hacia abajo o a la inversa.

La temperatura de reacción en el o los reactores de disociación se encuentra en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente en el intervalo de 80°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 100°C a 130°C. En el caso de utilizar varios reactores, las temperaturas pueden ser iguales o diferentes independientemente una de otra.

La presión de reacción en el reactor de disociación o bien en los reactores de disociación asciende a 5 hasta 25 bar, eligiéndose la presión a un valor tan elevado que el isobuteno que resulta en los reactores o bien en las zonas de reacción de los reactores, permanece disuelto, sin formación de una fase gaseosa, casi por completo y de forma esencialmente homogénea en la mezcla de reacción. En general, es conveniente que la presión en el reactor de disociación sea mayor que la presión de la columna en el lugar de alimentación de una columna dispuesta a continuación del reactor o del último reactor de una cascada de reactores para la separación del isobuteno obtenido a partir de la corriente de producto, dado que entonces se puede aprovechar la evaporación por relajamiento para la sustentación de la separación de isobuteno y se puede ahorrar una bomba transportadora.

Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en uno o varios reactores que, en calidad de catalizador, presenta o presentan un intercambiador de iones de carácter ácido dispuesto de manera enteriza en el lecho fijo.

Un grupo preferido de resinas intercambiadoras de iones de carácter ácido empleadas como catalizadores son resinas intercambiadoras de iones sólidas con grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de iones adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se preparan mediante sulfonación de condensados de fenol/aldehído o de co-oligómeros de compuestos vinilaromáticos. Ejemplos de compuestos vinilaromáticos para la preparación de los co-oligómeros son: estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno, vinilxileno y divinilbenceno. Especialmente se utilizan los co-oligómeros que resultan por reacción de estireno con divinilbenceno como precursores para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos ácido sulfónico. Las resinas pueden prepararse en forma de gel, macroporosas o en forma de esponja. Resinas de carácter fuertemente ácido del tipo estireno-divinilbenceno se comercializan, entre otros, bajos los siguientes nombres comerciales: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 118, Lewatit SPC 108, Lewatit K2611, Lewatit K2631, OC 1501, Lewatit K2671, Lewatit K2629, Lewatit K2431.

Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, porosidad, estabilidad, expansión o bien contracción y capacidad de intercambio pueden variarse mediante el proceso de preparación.

Opcionalmente, también pueden emplearse intercambiadores de cationes macroporosos comerciales que son modificados mediante intercambio parcial de iones o mediante desulfonación térmica.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las resinas de intercambio de iones se utilizan preferiblemente en su forma H. La capacidad de intercambio de iones asciende preferiblemente a 2 a 7, en particular a 3 hasta 6 eq/kg (referido a la resina húmeda usual en el comercio).

De manera particularmente preferida se emplean resinas macroporosas tales como, por ejemplo, Lewatit SCP 118, Lewatit SCP 108, Lewatit K2631, Amberlyst 15 o Amberlyst 35. Opcionalmente, las resinas intercambiadoras de iones pueden emplearse en forma de cuerpos moldeados tales como, por ejemplo, cilindros, anillos o bolas.

El tamaño de granos de las resinas técnicas se encuentra, por lo general, entre 0,5 y 2 mm. Sin embargo, la granulometría también se puede elegir dentro de intervalos más estrechos o más amplios. Así, por ejemplo, también se pueden emplear resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy unitario (resinas monodispersas).

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

En el caso de utilizar varios reactores, éstos pueden abastecerse con resina de un tamaño de granos (o bien granulometría) igual o diferente o con cuerpos moldeados diferentes o iguales.

Con el fin de evitar que la resina disocie grupos de carácter ácido durante el funcionamiento y, por consiguiente, pudiera provocar alteraciones en la parte de tratamiento del procedimiento, y con el fin de mantener una actividad elevada del catalizador a lo largo de un espacio de tiempo lo más amplio posible, la resina intercambiadora de iones puede ser tratada previamente, por ejemplo mediante aclarado con agua, TBA o mezclas de TBA/agua. El aclarado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 40 a 120°C.

Dado que la conversión en el reactor está limitada la mayoría de las veces por el equilibrio químico y/o el vacío de mezcla, a menudo se requieren grandes corrientes de circuito con el fin de disociar casi por completo el TBA en una instalación. Con el fin de mantener lo más pequeños posible o bien reducir los circuitos durante el tratamiento del producto de salida del reactor, es ventajoso emplear tipos constructivos de reactores o sistemas de reactores particulares que permitan una realización de la reacción que evite estos inconvenientes. De manera particularmente preferida, el procedimiento se lleva a cabo, por lo tanto, de modo que la disociación en una primera zona de reacción se lleva a cabo hasta (casi) el equilibrio de la reacción de disociación, en una zona de separación subsiguiente se separa isobuteno en forma de gas, y en una zona de reacción que se une a la anterior se lleva a cabo la disociación de nuevo hasta (casi) el equilibrio de la reacción de disociación, y en el caso de que estén presentes otras zonas de separación y zonas de reacción, estas etapas del procedimiento se repiten de

manera correspondiente. Mediante esta medida se puede conseguir que la reacción de disociación no sólo tenga lugar hasta el ajuste único del equilibrio, sino que, en función del número de zonas de separación, la reacción se puede llevar a cabo varias veces hasta el ajuste del equilibrio de la reacción. De este modo, mediante un único paso de la mezcla de reacción a través del reactor o bien del sistema de reactor, se alcanza una disociación más amplia que en el caso de reactores o sistemas de reactores habituales.

El modo de proceder antes mencionado puede conseguirse de diferentes maneras. Así, puede ser, p. ej., ventajoso emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención al menos un reactor que presente al menos dos zonas de reacción que presenten en cada caso una resina intercambiadora de iones de carácter fuertemente ácido dispuesta en un lecho fijo, estando presente entre dos zonas de reacción en cada caso una zona de separación en la que se separa de la mezcla de reacción al menos una parte de uno de los productos de la disociación mediante transformación (parcial) en la fase gaseosa y se expulsa del reactor. En las zonas de reacción están presentes en cada caso medios tales como, p. ej., placas o tubos caldeables con los cuales se puede garantizar el funcionamiento isotérmico, al menos en las zonas de reacción. La presión y la temperatura en las zonas de reacción del reactor se eligen preferiblemente de modo que la mezcla de reacción se presente en fase líquida. La presión y la temperatura en las zonas de separación se eligen preferiblemente de modo que el isobuteno se presente, al menos en parte, en la fase gaseosa.

La Fig. 3 muestra la estructura de un reactor particular de este tipo. El material de alimentación (28) del reactor es aportado desde abajo al reactor y es conducido a la primera zona de reacción (29). Allí se encuentra el catalizador en tubos caldeables u otros recintos intermedios caldeables. Mediante la reacción en curso se forma isobuteno y agua, como máximo hasta alcanzar el equilibrio químico. Mediante una hábil elección de la presión de funcionamiento del reactor se evapora una parte del isobuteno y se forma una fase de vapor (30), la cual puede ser conducida en forma de corriente de producto (31) directamente a la columna (4) de la Fig. 1 ó 2. La evaporación del isobuteno puede potenciarse todavía adicionalmente mediante un registro calefactor (32) opcional. La fase líquida (33) se puede ajustar de nuevo a la temperatura de reacción permitida con otro elemento intercambiador de calor (34) antes de que sea conducida a la segunda zona de reacción (35), la cual puede ser asimismo cargada con catalizador y caldeada como la primera (29). Allí, continúa discurriendo la reacción hasta como máximo el equilibrio químico. Las zonas de reacción (29) y (35) están separadas de forma constructiva una de otra. Las corrientes parciales (36) y (31) que salen corresponden, en conjunto, a la corriente (3) en las Figs. 1 y 2. Mientras que la corriente (31) se introduce directamente en la columna (4), la corriente (36) puede ser desprovista de agua primeramente con una unidad de separación (21), tal como se muestra en las Figs. 1 y 2, y luego puede ser aportada a la columna (4) o también directamente.

La Fig. 4 muestra otra estructura de un reactor de este tipo. El material de alimentación (28) del reactor es aportado de nuevo desde abajo al reactor, análogamente a la Fig. 3, o, alternatively, es aportado desde arriba y es conducido a la primera zona de reacción (29). Allí se encuentra el catalizador en tubos caldeables u otros recintos intermedios caldeables. Mediante la reacción en curso se forma isobuteno y agua, como máximo hasta alcanzar el equilibrio químico. La presión de funcionamiento del reactor se elige lo suficientemente elevada de modo que no se manifieste evaporación alguna en el reactor. El producto de salida (37) de la reacción es conducido a un recipiente con evaporador o directamente a un evaporador y forma mediante la aportación de calor con el elemento calefactor o evaporador (38) una fase de vapor (30), la cual puede ser conducida en forma de corriente de producto (31) directamente a una columna para el tratamiento tal como, p. ej., a la columna (4) de la Fig. 1 ó 2. La fase líquida (33) se puede ajustar de nuevo a la temperatura de reacción permitida con un elemento intercambiador de calor (39) y puede precalentar la corriente (37), con el fin de ahorrar de este modo energía, antes de que sea conducida a la segunda zona de reacción (35), la cual puede ser asimismo cargada con catalizador y caldeada como la primera (29). Allí, continúa discurriendo la reacción hasta como máximo el equilibrio químico. Las zonas de reacción (29) y (35) están separadas de forma constructiva una de otra. Este tipo constructivo es técnicamente fácil de realizar. Alternativamente, el reactor puede ser recorrido también con la mezcla de reacción en las dos zonas de reacción en isocorriente desde abajo hacia arriba o desde arriba hacia abajo. Las corrientes parciales (36) y (31) que salen corresponden, en conjunto, a la corriente (3) en las Figs. 1 y 2. Mientras que la corriente (31) se introduce directamente en la columna (4), la corriente (36) puede ser desprovista de agua primeramente con una unidad de separación (21), tal como se muestra en las Figs. 1 y 2, y luego puede ser aportada a la columna (4) o también directamente.

Este modo de proceder puede, sin embargo, también conseguirse debido a que el procedimiento se lleva a cabo en al menos dos reactores, siendo transferido el producto de salida líquido del reactor del primer reactor a una zona en la que una parte del producto de salida del reactor es transferida, mediante la variación de la presión y/o

temperatura, a una fase gaseosa y es separada de la fase líquida, y la fase líquida es transferida al segundo reactor. Esta evaporación intermedia en un sistema de reactor de dos o más etapas puede llevarse a cabo, p. ej., reduciendo la presión con respecto a la presión de la reacción. Puede ser ventajoso que en el caso de la evaporación en un sistema de reactor de dos o más etapas se lleve a cabo un intercambio de calor entre la corriente líquida aportada a la evaporación y la corriente líquida devuelta de la evaporación. De esta manera, pueden evitarse pérdidas de calor.

De este modo, no tienen que emplearse sistemas de aparatos complejos, y los costes de aparatos del sistema de reactor pueden mantenerse bajos. La Fig. 5 muestra una interconexión correspondiente. El material de alimentación (28) al reactor es conducido análogamente a la Fig. 4 a la primera zona de reacción (29). Esta zona de reacción se compone de uno o varios reactores en el o en los que el catalizador se encuentra en tubos caldeables u otros recintos intermedios caldeables. El o los reactores pueden ser recorridos desde arriba hacia abajo o a la inversa. Mediante la reacción en curso se forma isobuteno y agua hasta como máximo alcanzar el equilibrio químico. La presión de funcionamiento del reactor se elige en un valor tan elevado que no aparezca evaporación alguna en el reactor. El producto de salida de la reacción (37) se conduce a un recipiente con evaporador o directamente a un evaporador, preferiblemente un evaporador de caldera y, mediante la aportación de calor, forma con el elemento calefactor o evaporador (38) una fase de vapor (30) que puede ser conducida en forma de corriente de producto (31) directamente a una columna de tratamiento tal como, p. ej., la columna (4) de las Figs. 1 ó 2. La evaporación puede ser además sustentada debido a que se reduce la presión de funcionamiento del evaporador. Con ello, el producto es sobrecalentado con menor intensidad que en los tipos constructivos arriba indicados. La fase líquida (33) puede ser ajustada con un elemento intercambiador de calor (39) de nuevo a la temperatura de reacción permitida y puede precalentar la corriente (37) con el fin de ahorrar de este modo energía antes de que sea conducida a la segunda zona de reacción (35), la cual está configurada, al igual que la primera (29), en forma de reactores individuales o de varios reactores y sea cargada con catalizador y caldeada. Allí, transcurre la reacción de nuevo hasta como máximo el equilibrio químico. Las corrientes parciales (36) y (31) que salen corresponden, en conjunto, a la corriente (3) en las Figs. 1 y 2. Mientras que la corriente (31) se introduce directamente en la columna (4), la corriente (36) puede ser desprovista de agua primeramente con una unidad de separación (21) tal como se muestra en las Figs. 1 y 2 y luego ser aportada a la columna (4) o también directamente.

La porción de vapor, referida a la masa, que se genera en los reactores conforme a las Figs. 3 a 5 y se conduce en forma de corriente (31) a una columna de tratamiento tal como, p. ej., la columna (4) de la Fig. 1 ó 2, asciende preferiblemente a 1 hasta 80% en masa, preferiblemente a 5 hasta 75% en masa de la corriente (28) empleada.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención se puede disociar terc-butanol (TBA) en isobuteno y agua. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse tanto TBA técnico, impurificado con oligómeros del isobuteno, por ejemplo diisobuteno, como también TBA puro. Preferiblemente, se emplean mezclas de TBA/agua, por ejemplo azeótropos de TBA/agua tal como resultan en el tratamiento por destilación o directamente en la síntesis de TBA.

El TBA empleado puede obtenerse mediante reacción de isobuteno o mezclas de hidrocarburos con contenido en isobuteno, en particular el refinado I o craqueo C₄ selectivamente hidrogenado, con agua o puede proceder de otros procesos técnicos en los que el TBA no fue necesariamente preparado mediante adición, sino que resulta en forma de producto secundario o de acoplamiento tal como, por ejemplo, en la síntesis de hidroperóxido de terc-butilo o en epoxidaciones con hidroperóxido de terc-butilo.

En lo que sigue se describe la ejecución adicional del procedimiento de acuerdo con la invención en un ejemplo de la disociación de TBA, sin que el procedimiento de acuerdo con la invención deba limitarse a estas realizaciones. Más bien, para el experto en la materia es fácil adaptar las correspondientes etapas del procedimiento para la disociación de otros productos de adición de iso-olefinas.

El contenido en TBA en el material de alimentación hacia el primer reactor de disociación que presenta educto de reciente aportación y corriente de retorno de TBA/agua, asciende preferiblemente a 40 hasta 99% en masa, preferiblemente a 55 hasta 98% en masa.

La velocidad espacial particularmente favorable en los casos particulares depende del contenido en agua de la mezcla de reacción y, en gran medida, de la temperatura de reacción y de la actividad del catalizador utilizado, y se ha determinar individualmente para cada uno de los catalizadores.

La velocidad espacial (LHSV) en carga en litros por cada litro de catalizador expandido por hora asciende, en general, a una temperatura de reacción de 80 a 100°C, a 10 hasta 100 l/(l*h), a una temperatura de reacción de 100 a 130°C, a 15 hasta 300 l/(l*h) y a una temperatura de reacción de 130 a 150°C, a 600 l/(l*h). Sin embargo, también se pueden elegir velocidades espaciales menores.

El producto de salida del reactor procedente de la disociación de acuerdo con la invención de TBA se separa preferiblemente en isobuteno, productos secundarios, agua y en una mezcla de TBA/agua que es devuelta al reactor, con un contenido en agua menor que 20% en masa, preferiblemente menor que 18% en masa, preferiblemente menor que 10% en masa y, de manera particularmente preferida, con un contenido en agua de 3 a 9% en masa.

El tratamiento del producto de salida de la reacción tiene lugar preferiblemente debido a que del producto de salida del reactor en una primera columna en la parte superior, se separa la parte predominante del isobuteno en forma de un azeótropo de isobuteno/agua. A partir del producto de cabeza de la primera columna puede obtenerse, después de la separación de una parte del agua, p. ej. mediante separación de fases, mediante destilación azeotrópica en una segunda columna (16), un isobuteno casi anhidro. Con el procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse de esta manera un isobuteno con una pureza mayor que 97, preferiblemente mayor que 98, de manera particularmente preferida mayor que 99 y, de manera muy particularmente preferida, mayor que 99,9% en masa, encontrándose el contenido máximo en agua en valores menores que 10.000, preferiblemente menores que 1000, de manera particularmente preferida menores que 250 y, de manera muy particularmente preferida, menores que 50 ppm. Una mezcla con contenido en isobuteno que presenta isobuteno y agua en las concentraciones arriba mencionadas es asimismo objeto de la presente invención.

Hidrocarburos C_8 e hidrocarburos de cadena más larga, que se presentan como productos secundarios en el producto de salida de la reacción, pueden separarse del producto del fondo, exento de isobuteno, de la primera columna (4), por ejemplo en una tercera columna (6) en forma de producto de cabeza. Sin embargo, asimismo es posible separar los hidrocarburos C_8 y, eventualmente, hidrocarburos de cadena más larga que se presentan como productos secundarios en el producto de salida de la reacción, como producto de fondo en una cuarta columna (23) en la que se destila un producto extraído secundario en forma de vapor o líquido de la primera columna (4).

Puede ser ventajoso separar del producto del fondo de la primera columna (4) o de la tercera columna (6), en una quinta columna (9) en la parte de la cabeza, una mezcla a base de agua y TBA que eventualmente puede presentar isobuteno y como producto del fondo agua, que presenta eventualmente impurezas orgánicas, siendo retornada la mezcla de terc-butanol/agua, al menos en parte, al reactor para la disociación del terc-butanol. 2-butanol, que puede estar presente en forma de impureza en el producto del fondo de la primera o tercera columna, puede ser separado, p. ej., por destilación del agua separada como producto del fondo por medio de otra columna o como corriente lateral en la quinta columna (9).

El destilado (12) del material enriquecido en isobuteno (4a) que presenta esencialmente un azeótropo de isobuteno/agua puede elaborarse de diferente manera. Sin embargo, en particular puede ser condensado y transferido a un recipiente de deposición o separación o, alternativamente, puede ser condensado directamente en un recipiente de deposición o separación con elementos intercambiadores de calor y puede ser sometido a una separación líquido-líquido. Después de la separación líquido-líquido, una parte del líquido orgánico puede ser aportada a otra columna (16) en la cabeza o en la parte superior de la columna y en la que se obtiene isobuteno (18) casi anhidro en el fondo y se separa un azeótropo de isobuteno/agua por encima de la cabeza de esta columna que puede ser aportada de nuevo al recipiente de separación líquido-líquido.

Para evitar grandes corrientes del proceso puede ser ventajoso separar del producto de salida de la reacción, antes de la separación en diferentes fracciones en una primera columna o una fracción parcial después de la separación, separar una parte del agua presente en el producto de salida de la reacción o bien presente en las fracciones obtenidas, p. ej. mediante pervaporación y/o permeación con vapor por medio de una membrana. Preferiblemente, se separa toda el agua presente en el producto de salida de la reacción, a excepción de la parte que es necesaria eventualmente para la separación por destilación de isobuteno e hidrocarburos C_8 mediante destilación azeotrópica. Una separación de una parte del agua a partir del producto de salida de la reacción antes de la separación en diferentes fracciones en una primera columna también puede tener lugar mediante una separación de fases en un recipiente de separación o de deposición. Asimismo, puede ser ventajoso separar del material de alimentación al reactor, antes de la entrada al reactor, es decir, de la corriente (1), la corriente (10) y/o de la

corriente mixta de ambas, separar una parte del agua presente mediante pervaporación y/o permeación con vapor por medio de una membrana.

5 La separación de agua a partir de estas corrientes o fracciones que presentan mezclas que pueden contener agua, TBA, isobuteno e hidrocarburos C_8 y, eventualmente, otros componentes orgánicos, tiene lugar en membranas que son permeables para el agua, pero que apenas son permeables o no lo son en absoluto para las sustancias orgánicas arriba mencionadas.

10 La separación del agua con ayuda de una membrana puede tener lugar mediante ósmosis inversa (el retenido y el permeado son líquidos), mediante pervaporación (retenido líquido, permeado en forma de vapor) o mediante permeación con vapor (retenido y permeado en forma de vapor). Además, es posible una separación mediante pervaporación y permeación con vapor simultáneas. Preferiblemente, la separación de acuerdo con la invención del agua tiene lugar con ayuda de una membrana mediante pervaporación (retenido líquido, permeado en forma de vapor).

15 Para la separación del agua mediante ósmosis inversa, pervaporación o permeación con vapor pueden utilizarse membranas hidrófilas usuales en el comercio. Estas membranas pueden ser membranas polímeras o membranas inorgánicas.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse, por ejemplo, membranas polímeras de las razones sociales Sulzer Chemtech, CM-Celfa, GKSS o Sophisticated Systems (membrana de poliimida). Tipos utilizables son, p. ej., Pervap 2200, Pervap 2201, Pervap 2202 o Pervap 2510 de Sulzer o el tipo 2S-DP-H018 de Sophisticated Systems. En calidad de membranas inorgánicas pueden utilizarse, por ejemplo, las indicadas seguidamente: SMS (Sulzer Chemtech); Silica (Pervatech); NaA (Mitsui o Smart Chemical). Además, también
25 pueden emplearse combinaciones a base de membrana inorgánica o bien material de soporte inorgánico y una membrana polímera o bien una capa de separación polímera incorporada.

La separación del agua de acuerdo con la invención tiene lugar en las membranas inorgánicas, preferiblemente a una temperatura de 20 a 200°C, y en las membranas polímeras, preferiblemente a una temperatura de 20 a 150°C.
30 De manera particularmente preferida, la separación del agua se lleva a cabo en los dos tipos de membrana a una temperatura de 60 a 140°C.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, preferiblemente, a una presión de la mezcla aportada a la unidad de membrana (líquida, en forma de vapor o como fase mixta) de 0,5 a 30 bar, preferiblemente de 0,8 a 20 bar. La presión sobre la cara del permeado de la membrana asciende preferiblemente a 0,001 hasta 1 bar.

En el caso de membranas polímeras, la diferencia de presiones asciende preferiblemente a 0,01 hasta 20 bar, y en el caso de membranas inorgánicas, preferiblemente a 0,01 hasta 30 bar. De manera particularmente preferida, las diferencias de presiones se encuentran en el intervalo de 1 a 5 bar. La corriente en masa (kg de permeado por metro cuadrado de superficie de membrana por hora) asciende preferiblemente a 0,1 hasta 10 kg/(m²h), de manera particularmente preferida a 1 hasta 8 kg/(m²h). El agua separada en forma de permeado presenta preferiblemente un contenido en sustancias constitutivas orgánicas, en particular en TBA, menor que 10% en masa, preferiblemente menor que 5% en masa y, de manera muy particularmente preferida, de 3 a 0,05% en masa. También pueden alcanzarse valores menores de hasta 0,001% en masa, no siendo esto la mayoría de los casos necesario ni tampoco conveniente desde un punto de vista de la rentabilidad.
45

La separación del agua mediante pervaporación puede estar incluida, como ya se ha descrito, en diferentes puntos del proceso. Corrientes adecuadas son, por ejemplo, la mezcla de reacción que abandona el reactor de disociación o la mezcla de TBA/agua retornada procedente de la columna azeotrópica (columna (9)). La mezcla de reacción que abandona el reactor de disociación es, no teniendo en cuenta las corrientes de agua residuales, la corriente con el mayor contenido en agua. Por lo tanto, de ella se puede separar, en comparación con otras corrientes, una parte relativamente grande del agua con el consumo energético menor mediante un procedimiento de membrana. Otras posibilidades se pueden encontrar en el material de alimentación al reactor. Allí, por ejemplo, a partir de una
50 de las corrientes (1), (10) y/o de la corriente mixta de ambas, se puede separar una parte del agua presente mediante pervaporación y/o permeación con vapor por medio de una membrana. De este modo, se pueden alcanzar contenidos en TBA mayores que 90% en masa, los cuales posibilitan una conversión particularmente elevada en el (sistema de) reactor.
55

El producto de cabeza (10) de la columna azeotrópica (9), que es devuelto al reactor (2), tiene, por ejemplo, una composición próxima a la azeótropa, es decir, un contenido en agua de aprox. 20 a 12 % en masa. Mediante el empleo de un procedimiento de membrana, el contenido en agua en el mismo puede reducirse a valores menores que 12% en masa, en particular de 1 a 10% en masa, de modo que se devuelve al reactor una cantidad particularmente pequeña de agua, con lo cual aumenta el rendimiento espacio-tiempo en el reactor de disociación. En otra variante de la interconexión de la Fig. 2, el procedimiento de membrana (21) se puede aprovechar con el fin de deshidratar la corriente (26) con contenido en agua que resulta en forma de fondo de la primera columna de separación (4) y que es devuelta en parte al reactor.

Naturalmente, también es posible separar agua en varios puntos del procedimiento por medio de membranas, p. ej. en ambos de los puntos arriba mencionados.

Si se separa agua con ayuda de una membrana, son posibles dos variantes básicas:

a) se separa toda el agua de la reacción, eventualmente a excepción de un pequeño resto que es necesario para la separación de hidrocarburos C_8 e isobuteno mediante destilación azeotrópica.

b) Se elimina sólo una parte del agua de reacción mediante un procedimiento de membrana.

En el caso (a) se puede renunciar a la columna azeotrópica de TBA/agua.

En la Figura 1 se representa un esquema de bloques de una instalación (interconexión) en la que se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. La (mezcla) de materiales de partida (1) se alimenta al reactor (2) junto con el azeótropo de TBA/agua o bien con la composición próxima a la azeótropa (10). En este caso, el reactor (2) puede consistir en un único reactor o en un sistema de reactor (véase más abajo). La mezcla de reacción (3) que abandona el reactor (2) se introduce en la columna (4). Opcionalmente, la mezcla de reacción (3) que abandona el reactor (2) se deshidrata y, por consiguiente, se libera ampliamente del agua de la reacción antes de que sea introducido en la columna (4). Como módulo de deshidratación (21) puede emplearse, en el caso más sencillo, un decantador (depósito de separación o también de deposición), que separa una mezcla bifásica eventualmente resultante en una corriente de líquido orgánica (3A) y una corriente de líquido acuosa (3B). Con ayuda de un procedimiento de membrana se puede separar claramente más agua, la cual genera asimismo una corriente de líquido orgánica (3A) y una corriente de líquido acuosa (3B). La corriente de líquido orgánica (3A) se introduce en la columna (4), y la corriente de líquido acuosa (3B) se introduce en la columna (9) para la expulsión y purificación ulterior del agua o para la eliminación directa. En calidad de producto de cabeza (12) de la columna (4) (4a + 4b) se separa isobuteno con pequeñas cantidades de agua que se separa en el recipiente de deposición (13) en una fase de isobuteno y una fase acuosa. La fase acuosa (19) puede ser introducida en la columna (9). Una parte de la fase de isobuteno se introduce como corriente de retorno en la parte superior de la columna (4) y la otra parte (15) se separa en la columna (16) en isobuteno puro (18) y un azeótropo de agua/isobuteno (17) que es devuelto al recipiente de separación (13). Con el fin de mejorar la separación del TBA del isobuteno en la columna (4), puede añadirse opcionalmente una corriente de agua reciente (20) en la parte superior o en la parte de refuerzo de la columna (4). Del producto del fondo (5) de la columna (4) se retiran en la columna (6) hidrocarburos C_8 en forma de producto de cabeza (7). El producto del fondo (8) se separa en la columna (9) en agua con componentes orgánicos eventualmente presentes (tales como, p. ej., 2-butanol y/o hidrocarburos C_{12}) (11) y en un azeótropo de TBA/agua (10) que puede contener eventualmente pequeñas cantidades de isobuteno (procedente de la corriente (19)). La corriente (10) se devuelve al reactor (2). Componentes orgánicos eventualmente presentes (tales como, p. ej., 2-butanol (SBA) y/o hidrocarburos C_{12}) en la corriente de aguas residuales (11) se pueden separar mediante destilación fácilmente del agua pura. Alternativamente, el 2-butanol, puede ser expulsado de forma deliberada extrayendo una corriente de la fase de vapor del evaporador de la columna o en forma de vapor o líquido, como corriente lateral (11) en la parte accionada de la columna (9).

En la Figura 2 se representa un esquema de bloques de una instalación alternativa, en la que se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. La (mezcla) de materiales de partida (1) se alimenta al reactor (2) junto con el azeótropo de TBA/agua o bien con la composición próxima a la azeótropa (10). En este caso, el reactor (2) puede consistir en un único reactor o en un sistema de reactor (véase más abajo). La mezcla de reacción (3) que abandona el reactor (2) se introduce en la columna (4). Opcionalmente, la mezcla de reacción (3) que abandona el reactor (2) se deshidrata y, por consiguiente, se libera ampliamente del agua de la reacción antes de que sea introducido en la columna (4). Como módulo de deshidratación (21) puede emplearse, en el caso más sencillo, un decantador (depósito de separación o también de deposición), que separa una mezcla bifásica eventualmente resultante en una corriente de líquido orgánica (3A) y una corriente de líquido acuosa (3B). Con ayuda de un procedimiento de membrana se puede separar claramente más agua, la cual genera asimismo una

corriente de líquido orgánica (3A) y una corriente de líquido acuosa (3B). La corriente de líquido orgánica (3A) se introduce en la columna (4), y la corriente de líquido acuosa (3B) se introduce en la columna (9) para la expulsión y purificación ulterior del agua o para la eliminación directa. En calidad de producto de cabeza (12) de la columna (4) se separa isobuteno con pequeñas cantidades de agua que se separa en el recipiente de deposición (13) en una fase de isobuteno y una fase acuosa. La fase acuosa (19) puede ser introducida en la columna (9). Una parte de la fase de isobuteno se introduce como corriente de retorno en la parte superior de la columna (4) y la otra parte (15) se separa en la columna (16) en isobuteno puro (18) y un azeótropo de agua/isobuteno (17) que es devuelto al recipiente de separación (13). Con el fin de mejorar la separación del TBA del isobuteno en la columna (4), puede añadirse opcionalmente una corriente de agua reciente (20) en la parte superior o en la parte de refuerzo de la columna (4). El producto del fondo (5) se separa en la columna (9) en agua con componentes orgánicos eventualmente presentes (tales como, p. ej., 2-butanol y/o hidrocarburos C_{12}) (11) y en un azeótropo de TBA/agua (10) que puede contener eventualmente pequeñas cantidades de isobuteno (procedente de la corriente (19)). La corriente (10) es devuelta al reactor (2). Los vapores desprendidos (27) de la columna (9) pueden introducirse, totalmente o en parte, en la columna (4) para el ahorro de energía y el ajuste de la concentración. Una parte (26) de la corriente del fondo (5) puede aportarse directamente al reactor. Componentes orgánicos eventualmente presentes (tales como, p. ej., 2-butanol y/o hidrocarburos C_{12}) en la corriente de aguas residuales (11) se pueden separar mediante destilación fácilmente del agua pura. Con el fin de separar hidrocarburos C_8 , se toma una corriente lateral (22) en forma de vapor o líquida de la columna (4) y se retira en la columna (23) como producto del fondo (24) con TBA y agua. Como producto de cabeza (25) se recupera isobuteno y TBA y se devuelve a la columna (4).

Como otra opción, existe la posibilidad de introducir la corriente de material alimentación (1) primeramente en uno o varios de otros reactores y alimentar a la columna (4a) la mezcla que ha reaccionado previamente.

La separación por destilación de corrientes de sustancias que resultan en el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en una o varias columnas con estructuras internas que se componen de suelos, estructuras internas rotatorias, cargas o empaquetamientos desordenados y/u ordenados. Preferiblemente, la separación por destilación del isobuteno a partir del producto de salida del reactor tiene lugar en una única columna.

En el caso de las estructuras internas de la columna pueden pasar e emplearse, p. ej., los siguientes tipos:

Suelos con taladros o ranuras en la placa del fondo.

Suelos con cuellos o chimeneas que están cubiertos por campanas, casquetes o cubiertas.

Suelos con taladros en la placa del fondo que están cubiertos por válvulas móviles.

Suelos con construcciones especiales.

En columnas con estructuras internas rotatorias, el material de retorno es rociado mediante embudos rotatorios o es distribuido con ayuda de un rotor en forma de película sobre una pared del tubo caldeada.

En columnas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse cargas desordenadas con distintos cuerpos de relleno. Pueden consistir en casi todos los materiales tales como, p. ej., acero, acero noble, cobre, carbono, gres, porcelana, vidrio, materiales sintéticos, etc. o mezclas de los mismos y pueden presentarse en distintas formas tales como, p. ej., bolas, anillos con superficies lisas o perfiladas, anillos con nervios internos u orificios en la pared, anillos de tela metálica, cuerpos de silla o espirales.

Los empaquetamientos con una geometría regular pueden consistir, p. ej., en chapas o materiales tejidos de metal o material sintético. Empaquetamientos de este tipo son los empaquetamientos de tejido Sulzer BX, los empaquetamientos de láminas Sulzer Mellapak a base de chapa metálica, empaquetamientos de alto rendimiento tales como MellapakPlus, empaquetamientos estructurales de Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) y Kühni (Rombopak).

La presión de trabajo de las columnas empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular de las columnas (4), (6), (9), (16) y (23), asciende preferiblemente a 0,5 hasta 15 bar_{abs} (bara), de manera particularmente preferida de 1 a 10 bara.

La columna (4) empleada para la separación del producto de salida del reactor presenta preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 5 a 80, preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 10 a 60. El fondo del conducto de alimentación depende de la composición del material de alimentación. Se ha manifestado ventajoso que la alimentación del producto de salida del reactor tenga lugar en los fondos teóricos 4°

a 55° contados desde arriba, en particular en los fondos 5° a 50° en el tramo inferior de la columna, en particular de la columna (4a) de la Fig. 1 y la Fig. 2. La aportación del agua reciente (21) tiene lugar en la parte superior de la columna (4) en la etapa 1. Asimismo, el retorno (14). La aportación de la corriente de vapor (27) opcional de la columna (9) tiene lugar en el fondo de la columna (4).

En un tipo particular de realización (interconexión) de la presente invención de acuerdo con la Fig. 2 se ha manifestado ventajoso que la extracción en forma de vapor o líquida de la corriente (22) tenga lugar en la etapa teórica 4ª a 65ª, contada desde arriba, en particular en la 5ª a 60ª de la columna (4) de la Fig. 2. La retroalimentación de la corriente (25) rica en isobuteno tiene lugar en el mismo punto o, preferiblemente, en un punto superior (más arriba en la columna (4a), es decir en la etapa teórica 2ª a 65ª contada desde arriba, en particular en la 3ª a 60ª de la columna (4) de la Fig. 2.

La columna (9) empleada para la expulsión del agua residual y la concentración de TBA presenta preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 5 a 70, preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 8 a 65. El fondo del conducto de alimentación depende de la composición del material de alimentación. Se ha manifestado ventajoso que la alimentación de la corriente (5) en la Fig. 2 o bien de la corriente (8) en la Fig. 1 tenga lugar en los fondos teóricos 1° a 55°, contados desde arriba, en particular en los 1° a 45°. La aportación del posible agua residual (3B) y (19) tiene lugar en los fondos teóricos 1° a 60° contados desde arriba, en particular en los fondos 1° a 50°.

La columna (16) empleada para el secado del isobuteno presenta preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 4 a 35, preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 5 a 30. Se ha manifestado ventajoso que la alimentación del material de alimentación (15) tenga lugar en los fondos teóricos 1° a 6°, contados desde arriba, en particular en los 1° a 4°.

La columna (6) empleada en la Fig. 1 para la expulsión de hidrocarburos C_8 presenta un número teórico de etapas de separación de 4 a 75, preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 5 a 50. El fondo del conducto de alimentación depende de la composición del material de alimentación. Se ha manifestado ventajoso que la alimentación de la corriente (5) en la Fig. 1 tenga lugar en los fondos teóricos 1° a 55°, contados desde arriba, en particular en los 1° a 45°.

La columna (23) empleada en la Fig. 2 para la expulsión de hidrocarburos C_8 presenta un número teórico de etapas de separación de 4 a 65, preferiblemente un número teórico de etapas de separación de 5 a 50. Se ha manifestado ventajoso que la alimentación del material de alimentación (22) tenga lugar en los fondos teóricos 1° a 25°, contados desde arriba, en particular en los 1° a 15°. La corriente de producto (25) se retira en forma de vapor o líquido en forma de destilado, preferiblemente en forma de vapor en la parte superior de la columna.

En los diagramas de bloques no están representados elementos constructivos habituales tales como bombas, compresores, válvulas, intercambiadores de calor y evaporadores, pero éstos son elementos estructurales naturales de una instalación.

El sistema de reactor para la realización isotérmica de reacciones en equilibrio en la fase líquida en catalizadores de lecho fijo, en los que al menos uno de los productos de la reacción, bajo condiciones de temperatura y presión a las que todos los precursores así como al menos un producto de reacción se presentan predominantemente en forma líquida, se presenta en parte, preferiblemente en una parte predominante, en forma de gas, en particular para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, se distingue particularmente porque el sistema de reactor presenta al menos dos zonas de reacción separadas constructivamente una de otra que en cada caso presentan un catalizador dispuesto en un lecho fijo así como dispositivos para la realización a la temperatura isotérmica, estando presente entre dos zonas de reacción en cada caso una zona de separación que presenta medios con los que al menos una parte de al menos uno de los productos de la reacción en equilibrio se transforma, mediante variación de presión o de temperatura, en la fase gaseosa, se separa de la mezcla de reacción y se expulsa del reactor y con los que la mezcla de reacción restante es transferida a la siguiente zona de reacción, pudiendo estar presente eventualmente otro medio con el que la temperatura o la presión se ajusta en la zona de reacción siguiente al mismo valor que en la zona reacción que antecede. Los medios para el ajuste de la temperatura pueden ser, p. ej., intercambiadores de calor de placas o de tubos habituales. El medio para la transferencia de al menos uno de los productos de la reacción en equilibrio a la fase gaseosa puede ser asimismo un intercambiador de calor, de modo que mediante la incorporación de energía térmica en la mezcla de reacción, se evapora este producto de la reacción. Asimismo, es posible que el medio sea un evaporador con caldera o un

recipiente con calefacción con el que se consigue una disminución de la presión a la entrada de la mezcla de reacción en la zona de separación. En un modo de realización de este tipo del reactor, éste se hace funcionar en la zona de reacción que sigue a la zona de separación con una presión menor que en la zona de reacción que antecede.

5

Los siguientes ejemplos han de explicar la invención.

1. Ejemplo

10 La preparación de isobuteno tuvo lugar en una instalación realizada según la Figura 1 y la Fig. 5, con la particularidad de que con el módulo (21) no tuvo lugar ninguna separación de agua y, con ello, las corrientes 3 y 3A tenían la misma composición. Se suprimieron la corriente de agua reciente (20) y la corriente de agua residual (3B). La corriente de agua residual (19) fue eliminada directamente.

15 La parte (2) de la reacción se realizó en dos etapas según la Fig. 5. El reactor (29) se componía de un reactor tubular de laboratorio hecho funcionar isotérmicamente a 120°C con un volumen de catalizador de aprox. 310 ml. En calidad de catalizador se empleó Amberlyst 15. El segundo reactor (35) consistía asimismo en un reactor tubular de laboratorio accionado de modo isotérmico a 120°C con un volumen de catalizador de aprox. 310 ml. En calidad de catalizador se empleó asimismo Amberlyst 15. Para la evaporación intermedia se empleó un recipiente caldeable.

20

El diámetro de las columnas (4), (6), (9) y (16) ascendió en cada caso a 50 mm. Se utilizaron cuerpos de relleno metálicos. En la columna (4) se instalaron aprox. 30 etapas teóricas y la alimentación del producto de salida del reactor (3) tuvo lugar en la etapa teórica 20ª, contada desde arriba. El material de retorno (14) se añadió en la parte superior de la columna en la etapa 1. En la columna (6) se instalaron aprox. 18 etapas teóricas y la alimentación (5) procedente la columna (4) tuvo lugar en la etapa teórica 12ª contada desde arriba. En la columna (9) se instalaron aprox. 13 etapas teóricas, la alimentación (8) de la columna (6) tuvo lugar en la etapa teórica 2ª, contada desde arriba. La corriente lateral (11A) se retiró en forma de vapor en aprox. la 10ª etapa teórica, contada desde arriba.

30

El material de alimentación (1) que se utilizó para los ensayos se tomó de una instalación a gran escala técnica para la preparación de isobuteno y presentaba la composición indicada en la Tabla 1. Hidrocarburos C₈ y otros compuestos de alto punto de ebullición están en parte ya contenidos en pequeñas cantidades en el material de alimentación y se forman, en parte, durante la disociación del TBA en el sistema de reactor. Los números de corriente en la siguiente tabla corresponden a las designaciones en la Fig. 1, en la parte de reacción corresponden a la Fig. 5. Componentes con una concentración menor que 0,1 partes en masa en la mezcla no están recogidas, por norma general, en la Tabla.

35

Tabla 1

40

Número de corriente	Denominación de la corriente	Caudal másico [kg/h]	Concentración de los componentes a separar en partes en masa
1	Material de alimentación reciente	2,5	9,4 de agua 90,5 de TBA 0,1 de SBA (2-butanol)
3	Producto de salida total del reactor	7,891	21,4 de isobuteno 21,4 de agua 57,0 de TBA 0,2 de SBA
5	Fondo de la columna (4)	6,187	27,1 de agua 72,7 de TBA 0,2 de SBA
7	Destilado de la columna (6)	0,003	13,0 de agua 58,2 de TBA 28,8 de C ₈
8	Fondo de la columna (6)	6,185	27,1 de agua 72,7 de TBA

			0,2 de SBA
10	Destilado de la columna (9)	5,391	17,0 de agua 82,8 de TBA 0,2 de SBA
11A	Extracción lateral de la corriente de la columna (9)	0,04	21,3 de agua 74,9 de TBA 3,7 de SBA 0,1 de demás sustancias
11	Fondo de la columna (9)	0,754	99,995 de agua 0,005 de demás sustancias
12	Destilado de la columna (4)	2,503	99,3 de isobuteno 0,6 de agua
14	Retorno externo a la columna (4)	0,8	99,9 de isobuteno 0,1 de agua
15	Material de alimentación a la columna (16)	1,986	99,9 de isobuteno 0,1 de agua
17	Destilado de la columna (16)	0,297	99,5 de isobuteno 0,5 de agua
18	Fondo de la columna (16)	1,689	99,96 de isobuteno 0,04 de demás sustancias
19	Aguas residuales del recipiente de separación (13)	0,015	99,9 de agua 0,1 de TBA
28	Material de alimentación al reactor (29)	7,891	14,6 de agua 85,2 de TBA 0,2 de SBA
31	Fase de vapor (30) separada	1,13	61,5 de isobuteno 8,5 de agua 30,0 de TBA 0,1 de SBA
36	Producto de salida del reactor (35)	6,76	14,7 de isobuteno 23,6 de agua 61,5 de TBA 0,2 de SBA
37	Producto de salida del reactor (29)	7,891	17,3 de isobuteno 20,1 de agua 62,4 de TBA 0,2 de SBA

La presión del reactor (29) ascendió a 19 bar_{abs}, la presión del reactor (35) ascendió a 18 bar_{abs} y la evaporación intermedia (38) se llevó a cabo a 15 bar_{abs}. Las columnas (4), (6), (9) y (16) se hicieron funcionar a una presión de cabeza de aprox. 6 bar_{abs}. La columna (4) fue equipada con un deflegmador y fue hecha funcionar a una corriente de retorno de aprox. 11,5 kg/h. Resultó un rendimiento espacio-tiempo de 2,7 kg/(l*h) referido a la cantidad total de catalizador empleada.

2. Ejemplo

La preparación de isobuteno tuvo lugar en una instalación realizada según la Figura 1, con la particularidad de que con el módulo (21) no tuvo lugar ninguna separación de agua y, con ello, las corrientes 3 y 3A tenían la misma composición. Se suprimieron la corriente de agua reciente (20) y la corriente de agua residual (3B). La corriente de agua residual (19) fue eliminada directamente.

La parte (2) de la reacción se realizó en una etapa. El reactor (2) se componía de un reactor tubular de laboratorio hecho funcionar isotérmicamente a 120°C con un volumen de catalizador de aprox. 285 ml. En calidad de catalizador se empleó Amberlyst 15. El diámetro de las columnas (4), (6), (9) y (16) ascendió en cada caso a 50 mm. Se utilizaron cuerpos de relleno metálicos (anillos tipo Pall). En la columna (4) se instalaron aprox. 30 etapas teóricas y la alimentación del producto de salida del reactor (3) tuvo lugar en la etapa teórica 20ª, contada desde

5 arriba. El material de retorno (14) se añadió en la parte superior de la columna en la etapa 1. En la columna (6) se instalaron aprox. 18 etapas teóricas y la alimentación (5) procedente la columna (4) tuvo lugar en la etapa teórica 12ª, contada desde arriba. En la columna (9) se instalaron aprox. 13 etapas teóricas, la alimentación (8) de la columna (6) tuvo lugar en la etapa teórica 2ª, contada desde arriba. La corriente lateral (11A) se retiró en forma de vapor en aprox. la 10ª etapa teórica, contada desde arriba.

10 El material de alimentación (1) que se utilizó para los ensayos se tomó de una instalación a gran escala técnica para la preparación de isobuteno y presentaba la composición indicada en la Tabla 2. Hidrocarburos C_8 y otros compuestos de alto punto de ebullición están en parte ya contenidos en pequeñas cantidades en el material de alimentación y se forman, en parte, durante la disociación del TBA en el sistema de reactor. Los números de corriente en la siguiente tabla corresponden a las designaciones en la Fig. 1. Componentes con una concentración menor que 0,1 partes en masa en la mezcla no están recogidas, por norma general, en la Tabla.

Tabla 2

Número de corriente	Denominación de la corriente	Caudal másico [kg/h]	Concentración de los componentes a separar en partes en masa
1	Material de alimentación reciente	2,5	9,4 de agua 90,5 de TBA 0,1 de SBA
3	Producto de salida del reactor	9,756	17,3 de isobuteno 20,1 de agua 62,4 de TBA 0,2 de SBA
5	Fondo de la columna (4)	7,988	23,6 de agua 76,2 de TBA 0,2 de SBA
7	Destilado de la columna (6)	0,004	3,3 de isobuteno 12,5 de agua 65,2 de TBA 19,1 de C ₈
8	Fondo de la columna (6)	7,984	23,6 de agua 76,2 de TBA 0,2 de SBA
10	Destilado de la columna (9)	7,256	16,4 de agua 83,4 de TBA 0,2 de SBA
11A	Extracción lateral de la corriente de la columna (9)	0,040	22,7 de agua 73,6 de TBA 3,7 de SBA 0,1 de demás sustancias
11	Fondo de la columna (9)	0,688	99,995 de agua 0,005 de demás sustancias
12	Destilado de la columna (4)	2,568	96,8 de isobuteno 3,2 de agua
14	Retorno externo a la columna (4)	0,800	99,9 de isobuteno 0,1 de agua
15	Material de alimentación a la columna (16)	1,988	99,9 de isobuteno 0,1 de agua
17	Destilado de la columna (16)	0,300	99,5 de isobuteno 0,5 de agua
18	Fondo de la columna (16)	1,688	99,965 de isobuteno 0,045 de demás sustancias
19	Aguas residuales del recipiente de separación (13)	0,081	99,9 de agua 0,1 de TBA

5 La presión del reactor (2) ascendió a 19 bar_{abs}. Las columnas (4), (6), (9) y (16) se hicieron funcionar a una presión de cabeza de aprox. 6 bar_{abs}. La columna (4) fue equipada con un deflegmador y fue hecha funcionar a una corriente de retorno de aprox. 5,1 kg/h. Resultó un rendimiento espacio-tiempo de 5,8 kg/(l*h) referido a la cantidad total de catalizador empleada.

10 Los ejemplos muestran de forma impresionante cómo se pueden reducir con la nueva instalación para la preparación de isobuteno, las corrientes del circuito a través del reactor: en el documento DE 3151446 se recogen ejemplos en los que la relación de las corrientes másicas de corriente de material de alimentación reciente a corrientes del circuito se indican con valores de 1:7,4 a 1:16,6 (véase allí: Tabla 1), mientras que el Ejemplo 2 alcanza una relación de las corrientes másicas de material de alimentación reciente (1) a la corriente del circuito (10) de 1:2,9 y en el Ejemplo 1, mediante la mayor conversión parcial en el sistema de reactor, se alcanza una
15 relación de 1:2,16. Estos valores pueden continuar mejorándose llevando a cabo, de manera todavía más intensa, por ejemplo, en la columna (9) la concentración para formar el azeótropo de TBA/agua.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de isobuteno mediante disociación de terc-butanol en al menos un reactor en una resina intercambiadora de iones de carácter fuertemente ácido, dispuesta en el lecho fijo en este reactor, para formar isobuteno y agua a una temperatura de 80 a 150°C y a una presión de 5 a 25 bar, y subsiguiente separación de la mezcla de reacción en isobuteno, productos secundarios, agua y al menos una mezcla a base de terc-butanol no disociado y agua, caracterizado porque el reactor es hecho funcionar de un modo casi isotérmico con una diferencia de temperaturas entre las corrientes de entrada y de salida menores que 15 K, y porque el procedimiento se lleva a cabo de manera que la disociación en la primera zona de reacción se lleva a cabo hasta el equilibrio de la reacción de disociación, en una subsiguiente zona de separación se separa isobuteno en forma gaseosa y en una zona de reacción que se une a la anterior se lleva a cabo la disociación de nuevo hasta el equilibrio de la reacción de disociación y, en el caso de que estén presentes otras zonas de separación y zonas de reacción, se repiten de manera correspondiente estas etapas del procedimiento.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material de alimentación al reactor se compone de corriente de precursor reciente y de una o varias corrientes de retorno que presentan una mezcla a base de terc-butanol no disociado, agua y eventualmente productos secundarios, siendo la relación en masa de corriente de precursor reciente a la suma de las corrientes de retorno menor que 1:10.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se emplean varios reactores que están dispuestos en serie o en paralelo, haciéndose funcionar a todos los reactores de modo isotérmico.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea al menos un reactor que presente al menos dos zonas de reacción que presenten en cada caso una resina intercambiadora de iones de carácter fuertemente ácido dispuesta en un lecho fijo, estando presente entre dos zonas de reacción en cada caso una zona de separación en la que se separa de la mezcla de reacción al menos una parte de uno de los productos de la disociación mediante transformación en la fase gaseosa y se expulsa del reactor.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la presión y la temperatura en las zonas de reacción del reactor se eligen preferiblemente de modo que la mezcla de reacción se presenta en fase líquida, y la presión y la temperatura en las zonas de separación se eligen de modo que el isobuteno se presenta, en parte, en la fase gaseosa.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo en al menos dos reactores, siendo transferido el producto de salida líquido del reactor del primer reactor a una zona en la que una parte del producto de salida del reactor es transferida, mediante la variación de la presión y/o temperatura, a una fase gaseosa y es separada de la fase líquida, y la fase líquida es transferida al segundo reactor.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la evaporación intermedia se lleva a cabo en un sistema de reactor de dos o más etapas, reduciendo la presión con respecto a la presión de la reacción.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en el caso de la evaporación en un sistema de reactor de dos o más etapas se lleva a cabo un intercambio de calor entre la corriente líquida aportada a la evaporación y la corriente líquida devuelta de la evaporación.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el producto de salida del reactor se separa en isobuteno, productos secundarios, agua y en una mezcla de TBA/agua con un contenido en agua menor que 10% en masa, que es devuelta al reactor.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque a partir del producto de salida del reactor en una primera columna en la parte superior, se separa la parte predominante del isobuteno en forma de un azeótropo de isobuteno/agua.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque a partir del producto de cabeza

de la primera columna se obtiene, después de la separación de una parte del agua, mediante separación de fases, mediante destilación azeotrópica en una segunda columna (16), un isobuteno casi anhidro.

- 5 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque hidrocarburos C_8 e hidrocarburos de cadena más larga, que se presentan como productos secundarios en el producto de salida de la reacción, pueden separarse del producto del fondo, exento de isobuteno, de la primera columna (4), en una tercera columna (6) en forma de producto de cabeza.
- 10 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los hidrocarburos C_8 y, eventualmente, hidrocarburos de cadena más larga que se presentan como productos secundarios en el producto de salida de la reacción, se separan como producto del fondo en una cuarta columna (23) en la que se destila un producto extraído secundario en forma de vapor o líquido de la primera columna (4).
- 15 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque a partir del producto del fondo de la primera columna (4) o de la tercera columna (6) se separa, en una quinta columna (9) en la parte de la cabeza, una mezcla a base de agua y TBA que eventualmente puede presentar isobuteno y como producto del fondo agua, que presenta eventualmente impurezas orgánicas, siendo retornada la mezcla de terc-butanol/agua, al menos en parte, al reactor para la disociación del terc-butanol.
- 20 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque 2-butanol se separa por destilación del agua separada como producto del fondo o como corriente lateral en la quinta columna (9).
- 25 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se condensa el destilado (12) de un material enriquecido en isobuteno (4a) que presenta esencialmente un azeótropo de isobuteno/agua y se transfiere a un recipiente de deposición o separación o, alternativamente, se condensa directamente en un recipiente de deposición o separación con elementos intercambiadores de calor y porque después de la separación líquido-líquido, una parte del líquido orgánico se aporta a una columna (16) en la cabeza o en la parte superior de la columna y en esta columna se obtiene isobuteno (18) casi anhidro en el fondo y se separa un azeótropo de isobuteno/agua por encima de la cabeza de esta columna que se aporta de nuevo al recipiente de separación líquido-líquido.
- 30 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque a partir del producto de salida de la reacción, antes de la separación en diferentes fracciones, se separa en una primera columna una parte del agua presente en el producto de salida de la reacción mediante pervaporación y/o permeación con vapor por medio de una membrana.
- 35 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque a partir del material de alimentación de la reacción, antes de la entrada al reactor, a saber de la corriente (1), la corriente (10) y/o de la corriente mixta de ambas, se separa una parte del agua presente mediante pervaporación y/o permeación con vapor por medio de una membrana.
- 40 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque a partir del producto de salida de la reacción, antes de la separación en diferentes fracciones, se separa en una primera columna una parte del agua presente en el producto de salida de la reacción mediante una separación en un recipiente de separación o de deposición.
- 45 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque se separa toda el agua de la reacción, a excepción de la parte que es necesaria eventualmente para la separación por destilación de isobuteno e hidrocarburos C_8 mediante destilación azeotrópica.
- 50 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque se obtiene isobuteno en una pureza de 99% en masa, encontrándose el contenido máximo en agua en valores menores que 250 ppm.
- 55 22.- Sistema de reactor para la realización isotérmica de reacciones en equilibrio en la fase líquida en catalizadores en lecho fijo en los que al menos uno de los productos de reacción se presenta en parte en forma gaseosa, bajo condiciones de temperatura y presión a las que todos los precursores así como al menos un producto de reacción se presentan predominantemente en forma líquida, en particular para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque el sistema de reactor presenta al menos dos zonas de

- 5 reacción separadas constructivamente una de otra, que en cada caso presentan un catalizador dispuesto en el lecho fijo, así como dispositivos para la realización isotérmica en temperatura, estando presente entre dos zonas de reacción en cada caso una zona de separación que presenta medios con los que al menos una parte de al menos uno de los productos de la reacción en equilibrio se transforma mediante variación de presión o de temperatura en la fase gaseosa, se separa de la mezcla de reacción y se expulsa del reactor, y con los que la mezcla de reacción restante es transferida a la siguiente zona de reacción, pudiendo estar presente eventualmente un medio adicional con el cual se ajuste la temperatura o la presión, en la zona de reacción siguiente, al mismo valor que en la zona de reacción que antecede.

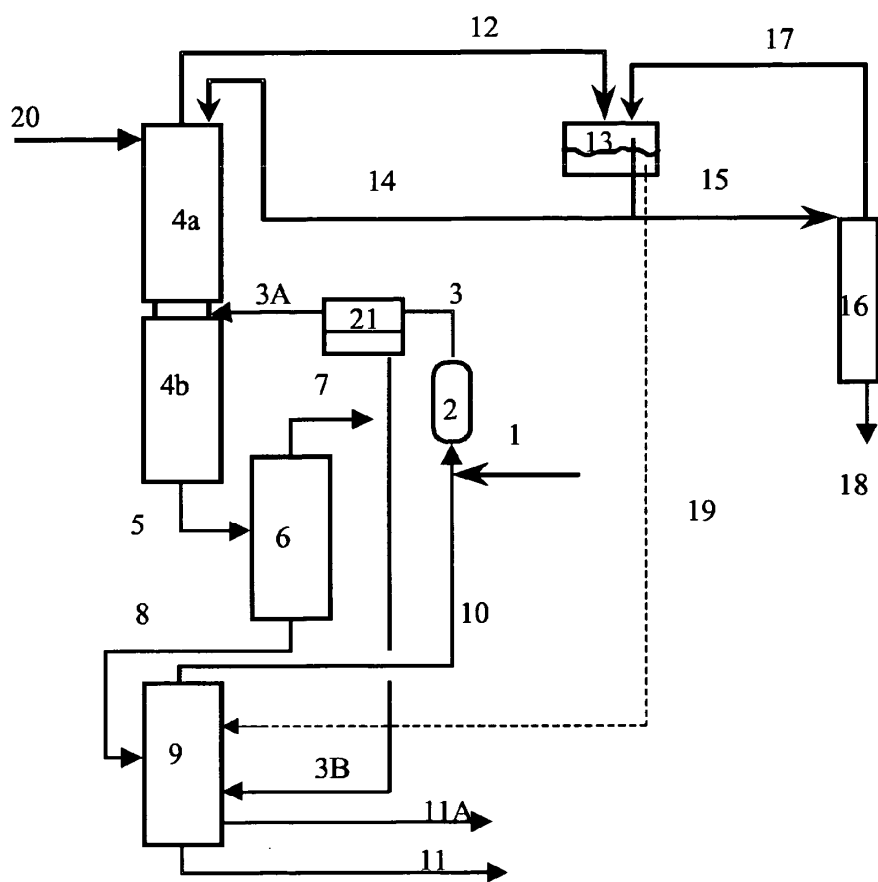


Fig. 1

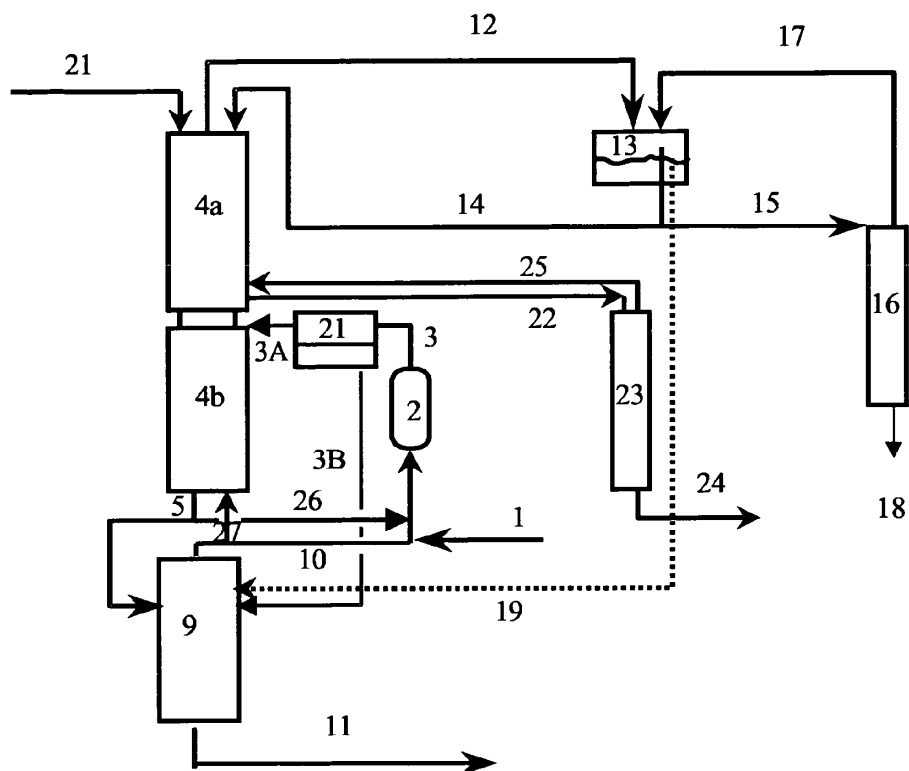


Fig. 2

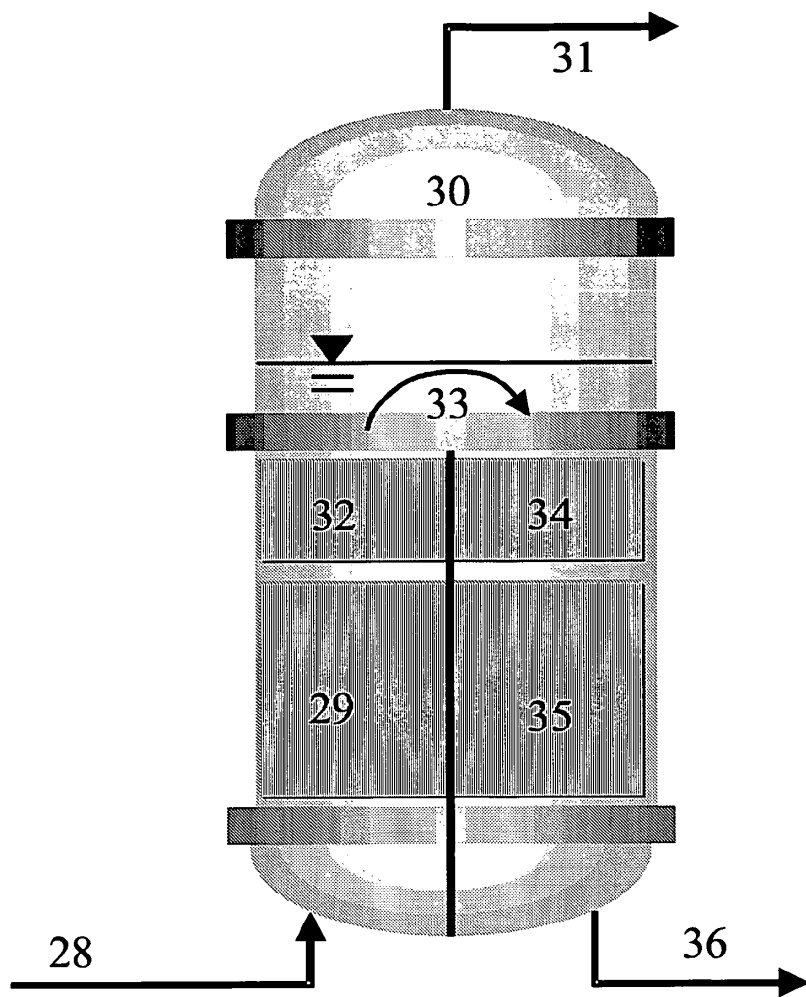


Fig. 3

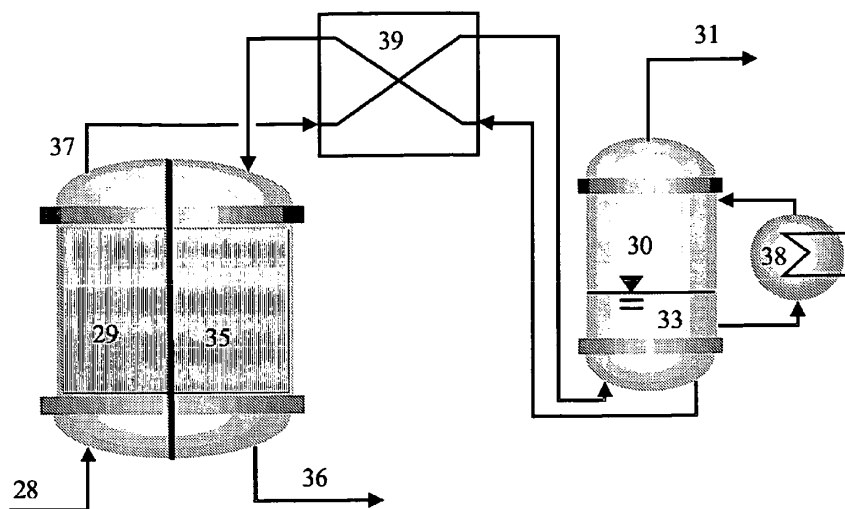


Fig. 4

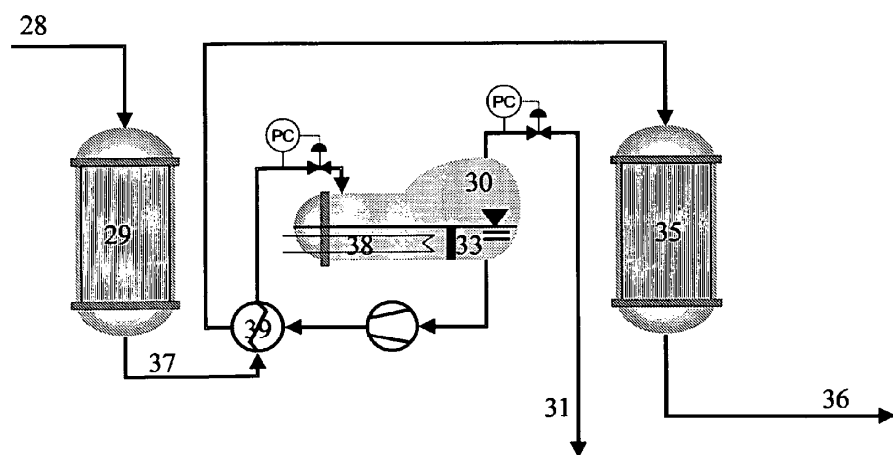


Fig. 5