



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 852**

51 Int. Cl.:  
**C07C 29/04** (2006.01)  
**C07C 31/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03778308 .1**  
86 Fecha de presentación : **11.11.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1575886**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de terc.-butanol mediante una rectificación reactiva.**

30 Prioridad: **24.12.2002 DE 102 60 991**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2008**

73 Titular/es: **Evonik Oxeno GmbH**  
**Paul-Baumann-Strasse 1**  
**45772 Marl, DE**

72 Inventor/es: **Reusch, Dieter;**  
**Beckmann, Andreas;**  
**Nierlich, Franz y**  
**Tuchlenski, Axel**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 301 852 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).

# ES 2 301 852 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de terc.-butanol mediante una rectificación reactiva.

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de terc.-butanol (TBA) a partir de mezclas que contiene isobuteno, con ayuda de una rectificación reactiva.

10 El terc.-butanol (TBA) es un importante producto preparado a gran escala técnica y se utiliza como disolvente y como producto intermedio para la preparación del éster metílico de ácido metacrílico. Es un compuesto precursor para la preparación de peróxidos, tales como peroxicetales, perésteres o peróxidos de dialquilo, que tienen por lo menos un grupo butilo terciario. Estos compuestos se emplean como agentes de oxidación y como agentes iniciadores para reacciones con radicales, tales como por ejemplo la polimerización de olefinas o la reticulación de materiales sintéticos. Como compuesto intermedio, el terc.-butanol sirve para la obtención de isobuteno puro a partir de mezclas de isobuteno. Además de esto, éste es un reactivo para la introducción de grupos butilo terciarios. Sus sales de metales alcalinos son unas bases fuertes, que encuentran utilización en muchas síntesis.

15 El TBA se puede preparar por oxidación de isobutano o resulta como producto de acoplamiento en el caso de la epoxidación de olefinas con peróxido de terc.-butilo. Tales procedimientos trabajan habitualmente en la fase líquida y pueden ser subdivididos en dos grupos: a) los procedimientos, en los cuales la reacción se efectúa en una solución acuosa de un catalizador y b) los procedimientos catalíticos heterogéneos, en los cuales se emplean unos catalizadores sólidos, que son insolubles en la fase de reacción.

20 Los procedimientos catalíticos homogéneos utilizan como catalizadores ácido sulfúrico, heteropolíácidos, ácido p-tolueno-sulfónico u otros ácidos fuertes. Estos catalizadores que tienen una alta actividad forman con el producto de reacción habitualmente una fase homogénea, por lo que el catalizador no puede ser separado por medios mecánicos. Si el butanol terciario se obtiene por destilación a partir de la solución de reacción, se disminuye el rendimiento por retroreacción y por la formación de productos secundarios.

25 La hidratación de isobuteno para formar terc.-butanol con ayuda de catalizadores ácidos sólidos, que no son solubles ni en los eductos (productos de partida) ni en los productos finales, tiene la ventaja de que la mezcla de reacción está exenta de ácidos y se puede tratar sin pérdidas por retrodesdoblamiento o por otras reacciones secundarias para dar terc.-butanol. La reacción transcurre junto a la superficie del catalizador. Para que tenga lugar una reacción, ambos participantes en la reacción deben estar al mismo tiempo junto al sitio activo del catalizador. Esto es dificultado por el hecho de que el agua y el isobuteno, o respectivamente una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, no son miscibles entre sí. Con el fin de obtener unos grados aceptables de conversión, se utilizan frecuentemente unos disolventes, que hacen posible una mezcla homogénea de agua y de una mezcla empleada (de materiales de partida) con isobuteno.

30 En el documento de patente alemana DE 30.31.702 se describe el metanol para esta finalidad como disolvente tanto para el agua como también para el isobuteno, o respectivamente para una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno. Como productos se obtienen uno junto a otro terc.-butanol y metil-terc.-butil-éter. Aquí es desventajoso el hecho de que el disolvente tiene que ser separado de nuevo, en una unidad de separación adicional, con respecto del producto deseado, y por lo tanto trae consigo unos costos adicionales de aparatos y de funcionamiento.

35 En el documento de patente europea EP 0.010.993 se emplean ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 6 átomos de C como disolventes para ambos productos de partida. En tal caso, como productos secundarios resultan los ésteres butílicos terciarios de estos ácidos. Éstos se tienen que hidrolizar para formar terc.-butanol y ácidos carboxílicos. También en este caso resulta desventajoso el hecho de que el disolvente tiene que ser separado de nuevo, en una unidad adicional de separación, con respecto del producto deseado, y por lo tanto trae consigo unos costos adicionales de aparatos y de funcionamiento.

40 En el documento de solicitud de patente internacional WO 99/33775 se describe un procedimiento para la preparación de terc.-butanol por reacción de una mezcla, que se compone de agua, de terc.-butanol y de isobuteno, o respectivamente de una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, en presencia de una resina intercambiadora de cationes dentro de un reactor de múltiples etapas en serie. La temperatura de reacción en los reactores individuales está situada por debajo de 65°C. Una parte del producto intermedio procedente del primer reactor se devuelve a la entrada en el mismo reactor. La tasa de circulación (la cantidad de mezcla de productos intermedios, que se devuelve de nuevo al primer reactor, como una relación con la mezcla empleada) es en este caso de 1,8 a 10, y la proporción en peso de alcohol terc.-butílico frente a la mezcla de hidrocarburos (suma de isobuteno y eventualmente de otros hidrocarburos) a la entrada en el primer reactor es de 0,5 a 3,5. La mezcla no devuelta procedente del primer reactor atraviesa, sin alimentación intermedia de agua, otros dos reactores en un paso directo. El producto bruto procedente del último reactor es tratado por destilación. Eventualmente, se devuelve al primer reactor una parte del terc.-butanol obtenido. Resulta desventajoso en este procedimiento el pequeño rendimiento de espacio y tiempo.

45 En el documento DE 030.25.262 y en el documento de patente de los EE.UU. US 6111148 se divulga un procedimiento para la preparación de TBA a partir de isobuteno y agua, en el cual el producto buscado, terc.-butanol, se

## ES 2 301 852 T3

emplea como agente solubilizante entre el isobuteno y el agua. En tal caso, una mezcla de isobuteno, o respectivamente una mezcla de hidrocarburos que contiene isobuteno, de agua y de terc.-butanol se hace reaccionar, en presencia de una resina intercambiadora de iones fuertemente ácida en varios reactores conectados en serie, para formar el terc.-butanol. La mezcla de reacción, que abandona el último reactor, es destilada. Como producto de cabezas resulta una mezcla a base de isobuteno que no ha reaccionado y eventualmente de hidrocarburos inertes en las condiciones de reacción, procedentes del educto. Como producto de colas se obtiene una solución acuosa de terc.-butanol. Una parte de éste es devuelta al primer reactor.

Todos los procedimientos mencionados poseen la desventaja de que a causa de la posición de equilibrio termodinámico, no es posible una conversión química total de isobuteno en TBA. Como consecuencia de esto, tampoco es posible liberar totalmente del isobuteno a una fracción de hidrocarburos  $C_4$  que contiene isobuteno, p. ej. el material refinado I. Además, los procedimientos habituales tienen la desventaja de que la reacción se tiene que llevar a cabo a bajas temperaturas, con el fin de desplazar la posición de equilibrio en dirección al TBA. Esto, sin embargo, tiene como consecuencia unas lentas velocidades de reacción y por consiguiente unos grandes volúmenes de los reactores.

Para superar los equilibrios de reacción se ha acreditado el concepto de la destilación reactiva en numerosas reacciones técnicamente importantes. Se han de mencionar aquí unas síntesis de éteres (de metil-terc.-butil-éter (MTBE), etil-terc.-butil-éter (ETBE), metil-terc. pentil-éter (TAME), etil-terc.-pentil-éter (TAEE)), esterificaciones, transesterificaciones, isomerizaciones, desdoblamiento de éteres o deshidrataciones. El principio de la destilación reactiva se basa en la destilación que transcurre paralelamente a la reacción. Los productos de reacción se sacan selectivamente desde el recinto de reacción y por consiguiente se eliminan desde el equilibrio.

En el documento US-A 5.258.560 se describe un procedimiento para la preparación de eteno, en el cual una mezcla, que contiene por lo menos una isoolefina de  $C_{4+}$  y un alcohol, se conduce a través de una zona de destilación catalítica.

La preparación de alcoholes terciarios, en particular del alcohol amílico terciario (terc.-pentanol) y del alcohol butílico terciario mediante una destilación reactiva en presencia de un intercambiador de iones de carácter ácido, se describe en los documentos EP-A-0.415.310 y DE 100.50.627. En el documento EP-A-0.415.310 el procedimiento se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva con estructuras tejidas enrolladas helicoidalmente. Por el contrario, en el documento DE 100.50.627 se utilizan empaquetamientos para múltiples finalidades preferentemente provistos de estructuras, tal como son obtenibles en el comercio por ejemplo como Katapak<sup>®</sup> de la entidad Sulzer AG o Montz Multipak de la entidad Montz GMBH. El concepto de columna es igual en ambos procedimientos, la parte de colas de la columna está rellena exclusivamente con monturas internas de destilación, mientras que la parte reforzadora está equipada preferiblemente de monturas internas reactivas. Tanto en el documento EP-A-0.415.310 como en el documento DE 100.50.627 la mezcla de hidrocarburos de  $C_4$  se aporta por debajo de la zona reactiva, mientras que por encima de la zona reactiva el agua llega a la columna. Resulta desventajoso en este modo de funcionamiento el hecho de que, en particular en el tramo superior de la columna, sin el efecto solubilizante del alcohol terciario se llega a desmezcladuras entre la fase orgánica y la fase acuosa, lo cual limita decisivamente la eficacia de la destilación y en particular de la reacción, con lo cual se disminuye el rendimiento de espacio y tiempo en la columna de destilación reactiva. Además, la velocidad de reacción se disminuye mediante la hidratación de catalizador con agua, puesto que el isobuteno, como compuesto no polar, solamente puede difundirse con lentitud a través de la envoltura de hidrato.

El documento DE 100.56.685 divulga un procedimiento para la preparación de isobuteno a partir de una corriente de  $C_4$  que contiene isobuteno y n-buteno, en la cual primeramente, en una destilación reactiva, se efectúa una conversión química en un producto de transformación del isobuteno tal como MTBE, TBA o un éster de un ácido carboxílico. Este producto de transformación es purificado en una etapa de destilación y a continuación es desdoblado de nuevo para formar isobuteno en una segunda destilación reactiva. La aportación de la mezcla de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno a la instalación de destilación reactiva se efectúa en el caso de este procedimiento dentro del empaquetamiento de catalizador.

Puesto que los procedimientos conocidos no son satisfactorios en lo que se refiere al rendimiento de espacio y tiempo en la columna de destilación reactiva y/o en lo que se refiere a la selectividad y/o al contenido restante de isobuteno en la fracción de  $C_4$  remanente, subsistía la misión de desarrollar un procedimiento que se distinga por un más alto rendimiento de espacio y tiempo, y por un grado de conversión casi total del isobuteno.

Se encontró por fin que el rendimiento de espacio y tiempo para la formación de TBA a partir de isobuteno y agua, en presencia de un catalizador de carácter ácido en una columna de destilación reactiva, y el grado de conversión del isobuteno se pueden aumentar, y que el contenido de isobuteno en el material destilado se pueden disminuir, cuando tanto la mezcla que contiene isobuteno como también el agua se alimentan por debajo de la zona de reacción.

En el documento EP 0.726.241 se divulga un procedimiento para el desdoblamiento de TBA en isobuteno y agua, es decir la reacción opuesta, mediante una destilación reactiva. También en este caso la mezcla empleada es conducida por debajo de la zona de reacción dentro de la columna de destilación reactiva. En la zona reactiva se presenta una mezcla de TBA, isobuteno y agua, que sin embargo no reacciona de retorno para formar TBA, sino que se convierte casi totalmente en isobuteno y agua. De manera sorprendente, este concepto de reactor se puede emplear también para la formación de TBA a partir de agua e isobuteno.

## ES 2 301 852 T3

Por consiguiente, es objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de butanol terciario (TBA) por reacción con agua de una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido, llevándose a reacción, en una primera etapa, la corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno y el agua mediando adición de TBA, en uno o varios reactores, y la mezcla obtenida se alimenta por debajo de la zona de reacción a una columna de destilación reactiva.

En una variante del procedimiento, en la columna de destilación reactiva se alimenta una mezcla a base de una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, de agua y de TBA. Esta mezcla se puede obtener en un reactor preliminar por reacción con agua de una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, y en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido.

De manera preferida, la reacción preliminar con agua de una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido hasta llegar a un grado de conversión del isobuteno de 65 a 97% para dar terc.-butanol, y la mezcla así obtenida se alimenta a la columna de destilación reactiva.

En el procedimiento conforme al invento es esencial la aportación de la mezcla de reacción por debajo del empaquetamiento de reacción. La aportación de agua y de una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno en la columna de destilación reactiva, puede efectuarse en el mismo sitio o en diferentes sitios. P. ej. la aportación de agua puede efectuarse por encima de la del hidrocarburo de  $C_4$ .

Un esquema de bloques de una instalación, en la que se puede preparar TBA de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se representa en la Figura 1. La mezcla de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, (1), es alimentada juntamente con agua (2), que puede contener TBA como agente solubilizante, a los reactores (3). Los reactores (3) se pueden componer de 1 a 5, de manera preferida de 3 a 4 etapas. La mezcla previamente reaccionada (5) se puede alimentar a la rectificación reactiva con una opcional corriente de agua (4). La posición de alimentación para la opcional corriente de agua (4) se efectúa en la parte de colas de la columna de rectificación reactiva. De manera preferida, la corriente de agua (4) es aportada a la misma altura de la columna que la mezcla previamente reaccionada (5). En una forma de realización especial del procedimiento, a la mezcla previamente reaccionada (5), antes de la entrada en la columna de reacción, se le puede aportar agua (4) adicional, lo cual puede conducir, por encima de la concentración de saturación, también a una desmezcladura en una fase orgánica y en una fase acuosa.

Opcionalmente, puede suprimirse el reactor preliminar, y la corriente (1) y el agua (2 o 4) se alimentan directamente a la columna de destilación reactiva. Las posiciones de afluencia se encuentran por debajo de la zona reactiva (6). Entre la zona de afluencia y la zona de reacción se puede encontrar una región de destilación. Por debajo de la zona reactiva se encuentra una zona puramente de destilación, que sirve para la separación del TBA y del agua eventualmente en exceso. El producto de colas (10) contiene predominantemente TBA y agua, idealmente con unas concentraciones de agua, que son menores que en el azeótropo de agua y TBA. Opcionalmente, por encima de la zona reactiva, puede seguir otra zona de destilación (8) con 0 a 10, preferiblemente con 0 a 6 etapas teóricas, con el fin de ajustar la concentración de isobuteno en la zona de reacción. Como producto de cabezas (9) se obtiene una mezcla de  $C_4$  con pequeños contenidos residuales de isobuteno y de agua.

Las piezas componentes habituales tales como bombas, compresores, válvulas y evaporadores no se representan en el diagrama de conexiones en bloques, pero no obstante son piezas componentes evidentes de una instalación.

De acuerdo con el procedimiento conforme al invento, la reacción de isobuteno con agua para formar TBA se puede llevar a cabo de manera preferida en dos etapas (véase la Figura 1). La primera etapa implica la reacción del isobuteno existente en la mezcla de  $C_4$  con agua, eventualmente mediando adición de TBA como agente solubilizante, en uno o varios reactores, en el caso ideal hasta que se ajuste el equilibrio termodinámico entre TBA, agua e isobuteno en una solución homogénea. Los reactores de la primera etapa pueden ser habituales reactores de lecho sólido fijo con los mismos catalizadores, que se describen a continuación para la segunda etapa. Los reactores se hacen funcionar de un modo usual a 30 - 110°C y 5 - 50 bares absolutos.

Unas composiciones típicas de las mezclas de reacción así obtenidas se describen en los Ejemplos. Por regla general, estas mezclas contienen por debajo de 20% en masa, en particular por debajo de 15% en masa de isobuteno, que en la siguiente segunda etapa, es decir en la columna de destilación reactiva, se convierte químicamente en TBA de una manera muy selectiva.

En la variante de procedimiento que trabaja con un reactor preliminar, en el cual la corriente de sustancias que contiene isobuteno se prepara por reacción con agua de una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador de carácter ácido, esto puede efectuarse también con un grado limitado de conversión de 65 a 97%. Se prefieren en este contexto unos grados de conversión del isobuteno de 75 a 97%, en particular de 80 a 96%, muy especialmente de 82 a 95%.

Esto es posible p. ej. haciendo reaccionar una corriente de hidrocarburos de  $C_4$  que contiene isobuteno, en varias etapas de reacción en presencia de un catalizador de lecho sólido fijo de carácter ácido. En este caso los reactores están conectados en serie y/o en paralelo entre sí. Los reactores individuales se hacen funcionar en paso directo o en un modo de funcionamiento de bucle. Como producto de reacción se obtiene a partir del reactor preliminar, o

## ES 2 301 852 T3

del sistema de reactores preliminares, una mezcla que, junto a las sustancias que no han reaccionado, procedentes de la corriente de hidrocarburos de C<sub>4</sub>, tales como p. ej. isobutano, n-butano, 1-buteno y 2-buteno, también contiene isobuteno, terc.-butanol y agua. Las concentraciones de isobuteno, de terc.-butanol y de agua en tal caso se encuentran próximas al equilibrio termodinámico a la respectiva temperatura en la salida del reactor.

5 Como sustancias empleadas de partida del procedimiento conforme al invento se pueden emplear unas mezclas de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contienen tanto isobuteno como también butenos lineales, pero no contienen ningún derivado de acetileno y contienen menos de 8000 ppm en masa de butadieno. Unas mezclas técnicas, que pueden contener tanto isobuteno como también butenos lineales, son por ejemplo fracciones de bencina ligera procedentes de refinерías, 10 fracciones de C<sub>4</sub> procedentes de unidades de FCC (craqueo catalítico fluidizado) o de craqueadores con vapor de agua, mezclas procedentes de las síntesis de Fischer-Tropsch, mezclas procedentes de una deshidrogenación de butanos, mezclas de isomerización del esqueleto de butenos lineales, y mezclas que se han formado por metátesis de olefinas o por otros procesos técnicos.

15 Estas mezclas, después de la eliminación de los compuestos múltiples veces insaturados, se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento. Por ejemplo, la obtención de una apropiada mezcla de sustancias empleadas de partida a partir de la fracción de C<sub>4</sub> de un craqueador con vapor de agua, puede efectuarse mediante extracción del butadieno o por su hidrogenación selectiva para dar butenos lineales. Esta mezcla (material refinado I o respectivamente de craqueo de C<sub>4</sub> hidrogenado de manera selectiva) se compone de n-butano, de isobutano, de 20 los tres butenos lineales y de isobuteno, y es un producto de partida preferido para el procedimiento conforme al invento.

Si la corriente de sustancias, que contiene isobuteno, se alimenta junto con agua en la columna de destilación reactiva por debajo del empaquetamiento reactivo, entonces los hidrocarburos de C<sub>4</sub> que hierven a una baja temperatura, 25 suben en forma de vapor hasta la zona de reacción y, a causa del azeótropo mínimo de agua y de hidrocarburos de C<sub>4</sub>, se transporta con el producto de partida también una parte del agua en forma de vapor a la zona de reacción. El TBA contenido eventualmente en la mezcla de sustancias de partida empleadas y partes del agua quedan en la parte de colas (parte inferior de la columna) y se sacan de un modo regulado en el nivel.

30 Los hidrocarburos de C<sub>4</sub>, contenidos en el azeótropo, se componen, en el caso del empleo de una mezcla de hidrocarburos de C<sub>4</sub>, tal como p. ej. el material refinado I, a base de isobuteno, isobutano, n-butano, 1-buteno y 2-butenos. El isobuteno y el agua se convierten químicamente en la zona reactiva de la columna en el TBA, que como producto de alto punto de ebullición afluye a la parte de colas de la columna. Los demás componentes del azeótropo no reaccionan con agua en las condiciones de reacción, y son separados en la parte superior de la columna (parte de 35 cabezas) como un azeótropo que contiene agua.

En el caso ideal, la mezcla que se separa en la parte de cabezas de la columna de destilación reactiva ya no contiene nada o casi nada de isobuteno.

40 En otra variante de procedimiento, la mezcla obtenida en la parte de cabezas de la columna de destilación reactiva, es separada en una fase acuosa y en una fase orgánica, y la fase acuosa es devuelta a la columna de destilación reactiva.

Esta variante de procedimiento tiene la ventaja de que el agua de reacción es conducida ampliamente en circuito y que el producto de cabezas de la columna contiene solamente pequeñas cantidades de agua.

45 Opcionalmente, una parte de la fase de material destilado orgánico, o una parte del material destilado total, se puede devolver a la columna de destilación reactiva.

50 La devolución de la fase acuosa de material destilado puede efectuarse por encima y/o por debajo de la zona de reacción, y la devolución de la fase de material destilado orgánico puede efectuarse por encima de esta zona.

La columna de destilación reactiva contiene en la columna reforzadora el catalizador, por debajo y por encima del empaquetamiento de catalizador se encuentran unos platos de separación o unos empaquetamientos de destilación. El catalizador o bien está integrado en un empaquetamiento, por ejemplo KataMax<sup>®</sup> (documento EP 0.428.265), 55 KataPak<sup>®</sup> (documento EP 0.396.650) o Multipak<sup>®</sup> (modelo de utilidad n<sup>o</sup> 298 7 007.3) o polimerizado sobre cuerpos moldeados (documento US 5.244.929). De manera preferida, se emplean unos empaquetamientos catalíticos con un alto contenido de un catalizador, tales como p. ej. el Katapak-SP 12 o de manera especialmente preferida el Katapak-SP 11.

60 Dentro del concepto genérico de la destilación reactiva entran todas las medidas técnicas de procedimiento, en las cuales se llevan a cabo simultáneamente una destilación y una reacción. En los reactores descritos, esto se consigue mediante una forma de realización especial de los empaquetamientos en una columna. En el procedimiento conforme al invento es también posible separar en el espacio estas zonas, sin renunciar a las ventajas de una destilación reactiva.

65 En una variante de procedimiento, la columna de destilación reactiva está realizada como una columna de destilación con uno o varios reactores situados en exterior, los cuales contienen el catalizador y se hacen funcionar como corriente secundaria.

## ES 2 301 852 T3

El catalizador, tal como se muestra en la Figura 2, puede ser instalado total o parcialmente en reactores situados en el exterior (11). De esta manera se puede emplear una mayor cantidad del catalizador y se puede simplificar manifiestamente un cambio de catalizador.

5 En una variante adicional, la columna de destilación reactiva está realizada como una columna de destilación con uno o varios reactores integrados en la parte de destilación, los cuales contienen el catalizador.

Aquí, el catalizador, como se muestra en la Figura 3, puede estar instalado total o parcialmente en reactores integrados (12). Como un reactor integrado o como una etapa de reacción integrada se ha de entender por ejemplo una carga a granel de catalizador, que es recorrida solamente por una fase líquida y por consiguiente hace posible un intenso contacto entre los productos de partida y el catalizador. En el aspecto constructivo, esto se puede realizar por ejemplo como en el caso del proceso Catacol de la IFP, documento US 5.776.320 o también como una carga a granel de catalizador en pozos o cubas de salida de un plato de destilación. De esta manera, se puede emplear asimismo una mayor cantidad de catalizador.

15 Como catalizador propiamente dicho se emplea en ambas etapas del procedimiento un material sólido, que no es soluble ni en la mezcla de sustancias de partida empleadas ni en la mezcla de productos, con unos centros ácidos junto a su superficie. El catalizador no debe entregar en las condiciones de reacción ninguna sustancia de carácter ácido a la mezcla de productos, puesto que esto conduciría a pérdidas de rendimiento.

20 Para la actividad de los catalizadores se realiza que ellos, en las condiciones de reacción, dan lugar a la reacción por adición de agua con isobuteno, pero apenas dan lugar a la reacción por adición con butenos lineales. Además de esto, ellos deben catalizar apenas la oligomerización de olefinas.

25 Un grupo de catalizadores ácidos, que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, lo constituyen resinas sólidas intercambiadoras de iones con grupos de ácidos sulfónicos. Apropriadas resinas intercambiadoras de iones son por ejemplo las que se preparan por sulfonación de condensados de fenoles y aldehídos o de cooligómeros de compuestos vinílicos aromáticos. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos para la preparación de los cooligómeros son: estireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno, vinil-etil-benceno, metil-estireno, vinil-clorobenceno, vinil-xileno y divinil-benceno. En particular los cooligómeros, que se forman por reacción de estireno con divinil-benceno, se utilizan como etapa precursora para la preparación de resinas intercambiadoras de iones con grupos de ácidos sulfónicos. Las resinas se pueden preparar en forma de gel, en forma macroporosa o en forma de esponja. Las resinas fuertemente ácidas del tipo de estireno y compuesto divinílico se venden, entre otros, con los siguientes nombres comerciales: Duolite C20, Duolite C26, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, Lewatit SPC 35 118, Lewatit SPC 108, Lewatit K2621, Lewatit K2629 y Lewatit K2431.

Las propiedades de estas resinas, en particular la superficie específica, la porosidad, la estabilidad, el hinchamiento o respectivamente la contracción y la capacidad de intercambio, se pueden hacer variar mediante el procedimiento de preparación.

40 En el procedimiento conforme al invento, las resinas intercambiadoras de iones se pueden emplear en su forma de H. Se emplean de manera preferida unas resinas macroporosas, tales como por ejemplo las Lewatit SCP 118, Lewatit SCP 108, Amberlyst 15 o Amberlyst 35, Lewatit K2621, Lewatit K2629 o Lewatit K2431. El volumen de poros es de 0,3 a 0,9 ml/g, en particular de 0,5 a 0,9 ml/g. El tamaño de granos de la resina está situado entre 0,3 mm y 1,5 mm, en particular entre 0,5 mm y 1,0 mm. La distribución de tamaños de granos se puede escoger más estrecha o más amplia. Así, por ejemplo, se pueden emplear unas resinas intercambiadoras de iones con un tamaño de granos muy uniforme (resinas monodispersas). La capacidad de ácido del intercambiador de iones, referida a la forma de suministro, es de 0,7 - 2,0 eq/l, en particular de 1,1 - 2,0 eq/l.

50 La separación por destilación en la rectificación reactiva se lleva a cabo con monturas internas, que se componen de platos, monturas internas rotatorias, o empaquetamientos desordenados y/o desordenados.

En los casos de los platos de las columnas pasan a emplearse los siguientes tipos:

- 55 - Platos con perforaciones o rendijas en la placa de fondo.
- Platos con gargantas o chimeneas, que están cubiertas por campanas, caperuzas o sombreretes.
- Platos con perforaciones en la placa de fondo, que están cubiertos por válvulas móviles.
- 60 - Platos con construcciones especiales.

En columnas con monturas internas rotatorias, el material de reflujo es atomizado o bien a través de embudos rotatorios, o es diseminado con ayuda de un rotor como una película sobre una pared tubular calentada.

65 Las columnas utilizadas en el procedimiento conforme al invento pueden ser cargas a granel desordenadas con diferentes cuerpos de relleno. Ellas se pueden componer a base de casi todos los materiales técnicos - acero, acero inoxidable, cobre, carbono, loza, porcelana, vidrio, materiales sintéticos, etc. - y en diferentes formas - esferas, anillos

## ES 2 301 852 T3

con superficies lisas o perfiladas, anillos con puentes internos o perforaciones en las paredes, anillos con redes de alambre, cuerpos en forma de sillas de montar y espirales -.

5 Los empaquetamientos con una geometría regular se pueden componer p. ej. a base de chapas o tejidos. Ejemplos de tales empaquetamientos son empaquetamientos tejidos BX de Sulzer a base de un metal o de un material sintético, empaquetamientos laminares Mellapak de Sulzer a base de chapa metálica, empaquetamientos de alto rendimiento, tales como MellapakPlus, empaquetamientos estructurados de Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) y Kühni (Rombopak).

10 Como columna de rectificación reactiva, en la que se hace reaccionar el isobuteno y en la que se retira como producto de colas una corriente rica en TBA, tiene un número de etapas de separación de 2 a 60, en particular de 3 a 50. En tal caso resultan de 5 a 58 etapas de separación en la parte de colas, de 2 a 55 etapas de reacción en la zona de reacción y de 0 a 20 etapas de separación en la parte reforzadora por encima de la zona de reacción. La posición de afluencia se encuentra situada por debajo de la zona reactiva. El agua y la mezcla que ha reaccionado previamente se introducen de manera preferida en la misma posición.

20 La presión de funcionamiento de la columna de destilación reactiva, medida junto a la parte de cabezas de la columna, está situada entre 3 y 30 bares absolutos, en particular entre 4 y 12 bares absolutos. La relación de reflujo está situada en el intervalo de 0,5 a 40, en particular en el intervalo de 0,9 a 20.

25 La mezcla empleada de hidrocarburos de partida puede ser alimentada juntamente con agua y con TBA opcional como agente solubilizante a los reactores preliminares. Como catalizadores se utilizan los mismos que en la columna de destilación reactiva. De manera preferida, la reacción preliminar se lleva a cabo en 2, 3, 4 ó 5 etapas. En tal caso resulta una mezcla de TBA, agua, isobuteno y otros hidrocarburos.

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo con una mezcla homogénea, es decir con una mezcla saturada con agua, o con una mezcla heterogénea.

30 Si el procedimiento se realiza en dos etapas (reacción preliminar y reacción en una columna de destilación reactiva), en la parte de afluencia de la columna de destilación reactiva puede estar contenida más cantidad de agua que la que se consume para la conversión total del isobuteno todavía presente. Si en la mezcla de reacción de la primera etapa está contenida demasiada poca cantidad de agua, entonces se debería conducir agua adicional a la columna de destilación reactiva.

35 En el procedimiento conforme al invento resulta un material destilado, que preferiblemente contiene menos de 700, en particular menos 450 ppm en masa de isobuteno, de manera muy especial menos que 400 ppm en masa. A partir del material refinado II, obtenido de esta manera, se pueden eliminar las trazas de butadieno mediante una hidrogenación selectiva. Esta mezcla puede ser separada por destilación en isobutano, 1-buteno y una mezcla de 2-butenos y n-butano, o en isobutano y una mezcla de butenos lineales y n-butano.

40 En el caso del tratamiento de un material destilado con menos de 450 ppm en masa de isobuteno, se puede obtener un 1-buteno con menos de 1.000 ppm en masa de isobuteno, que es un producto intermedio solicitado. Éste se emplea por ejemplo como un comonomero en el caso de la preparación de un polietileno (LLDPE o HDPE = polietileno de muy baja densidad o de alta densidad) así como de copolímeros de etileno y propileno. Éste encuentra empleo además como agente de alquilación y es una sustancia de partida para la preparación de butan-2-ol, óxido de buteno y valeraldehído.

50 Una utilización adicional del material refinado II, casi exento de isobuteno, que se ha preparado de acuerdo con el invento, es la preparación de oligómeros de n-buteno, en particular de acuerdo con el proceso Octol.

Los hidrocarburos que quedan atrás a partir del material refinado II después de una separación o respectivamente de una reacción de los butenos lineales, se pueden tratar eventualmente después de una hidrogenación (CSP) para dar isobutano y n-butano.

55 El producto de colas, que contiene TBA, agua y compuestos de alto punto de ebullición, tales como olefinas de C<sub>8</sub>, se puede utilizar directamente o se puede elaborar. De acuerdo con procedimientos conocidos, a partir de esto se pueden preparar TBA y un azeótropo de TBA y agua, o solamente TBA. Unas calidades de TBA pobres en agua se pueden utilizar como componentes de combustibles.

60 La ventaja del procedimiento conforme al invento consiste en que, en comparación con procedimientos convencionales, se puede conseguir un alto grado de conversión de isobuteno, sin que sean necesarios grandes volúmenes del reactor. Esto es posible solamente mediante las operaciones combinadas de separación de sustancias y de reacción en la rectificación reactiva.

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

## ES 2 301 852 T3

### Ejemplos

La corriente de material refinado, empleada para los ensayos, tenía la siguiente composición:

5	n-Butano:	8,2%
	iso-Butano:	2,3%
	1-Buteno:	29,8%
10	2-Buteno (cis + trans):	14,2%
	Isobuteno:	45,5%

15 El contenido de isobuteno en el material refinado está situado típicamente en el intervalo de 35 hasta 55%.

#### 1<sup>er</sup> Ejemplo

20 (De acuerdo con el invento)

La preparación de terc.-butanol se efectuó en una instalación realizada según la Figura 1, habiéndose investigado con fines de simplificación en primer lugar solamente la destilación reactiva.

25 El diámetro de columna de la columna de rectificación reactiva era en este caso de 80 mm. En la parte inferior de la columna se habían realizado 10 platos de campanas de laboratorio como parte de colas de destilación (7), por encima de ella se encontraba la parte reactiva de la columna (6), que estaba provista, a lo largo de una altura de 3.000 mm, de elementos Katapak-SP 12 de la entidad Sulzer. La afluencia se efectuaba por debajo de la parte de reacción de la columna y se componía de una mezcla previamente reaccionada (5), así como de una corriente de agua (4) adicional.

30 Los números de las corrientes en la siguiente tabla se correspondían con lo representado en la Figura 1. Los datos en tantos por ciento se han de leer como % en masa. Como catalizador se empleaba el Amberlyst 35. La proporción de catalizador en la zona reactiva era de 25% en volumen.

Número de la corriente	Denominación de la corriente	Flujo de masa [kg/h]	Composición
35 5	Salida del reactor preliminar	5,5	5,9 % de isobuteno 49,1 % de TBA 5,5 % de agua 39,5 % de C <sub>4</sub> restante
40 4	Agua de nueva aportación	0,05	
45 9	Material destilado	2,2	403 ppm en masa de isobuteno 1,0 % de agua, 99,0 % de C <sub>4</sub> restantes
50 10	Producto de colas	3,35	6,8% de agua 93,0 % de TBA 0,1 % de C <sub>8</sub> (de alto punto de ebullición)

La presión de la columna de rectificación reactiva era de 7 bares. La relación de reflujo estaba situada en 15.

#### 2<sup>o</sup> Ejemplo

55 (De acuerdo con el invento)

La preparación de terc.-butanol se efectuó en una instalación realizada totalmente según la Figura 1.

60 Como reactores preliminares se utilizaron 3 reactores de laboratorio con Amberlyst 35. El agua de reacción se añadía de un modo escalonado. El primer reactor tenía un volumen del catalizador de 1 l y se hacía funcionar con un circuito externo de 3,0 kg/h a una temperatura de entrada de 60°C. El caudal de afluencia de material refinado I de nueva aportación (1) era de 1 kg/h, y la cantidad de agua de proceso era de 0,08 kg/h (2). El segundo reactor tenía asimismo un volumen del catalizador de 1 l y se hacía funcionar en un paso en una sola vez a una temperatura de entrada de 55°C. La cantidad de agua de proceso para el segundo reactor era de 0,05 kg/h (2a). El tercer reactor tenía un volumen del catalizador de 1 l y se hacía funcionar en un paso en una sola vez a una temperatura de entrada de 55°C. La cantidad de agua de proceso para el tercer reactor era de 0,043 kg/h (2b). La presión de la instalación se ajustaba a 11,6 bares a la entrada en el primer reactor. Con el fin de obtener una suficiente cantidad de producto para

## ES 2 301 852 T3

la subsiguiente destilación, el producto de los reactores se reunía en primer lugar y luego se empleaba como corriente de afluencia a la columna.

El diámetro de columna de la columna de rectificación reactiva era en este caso de 80 mm. En la parte inferior de la columna se habían realizado 15 platos de campanas de laboratorio como parte de colas de destilación (7), por encima de ella se situaba la parte reactiva de la columna (6), que estaba provista a lo largo de una altura de 3.000 mm de elementos Katapak SP 12 de la entidad Sulzer. La afluencia en la columna se efectuaba por debajo de la parte de reacción de la columna y se componía de una mezcla previamente reaccionada (5) sin ninguna corriente de agua adicional (4). Los números de las corrientes en la siguiente tabla se correspondían con lo representado en la Figura 1. Los datos en tantos por ciento se pueden leer como % en masa. Como catalizador se empleaba Amberlyst 35. La proporción del catalizador en la zona reactiva era de 25% en volumen.

Número de la corriente	Denominación de la corriente	Flujo de masa [kg/h]	Composición
1	Afluencia de material refinado I de nueva aportación	1,0	45,5 % de isobuteno 54,5 % de C <sub>4</sub> restantes
2	Agua de proceso	0,34	49,3 % de TBA 50,7 % de agua
4	Agua adicional para la columna	0	
5	Afluencia a la columna	5,0 producto reunido del tercer reactor	5,6 % de isobuteno 48,7 % de TBA 3,8 % de agua 40,5 % de C <sub>4</sub> restantes 1,4 % de otros productos
9	Material destilado	2,04	343 ppm en masa de isobuteno 1,0 % de agua 98,9 % de C <sub>4</sub> restante
10	Producto de colas	2,96	2,8 % de agua 95,2 % de TBA 2,0 % de otros (de alto punto de ebullición)

La presión de la columna de rectificación reactiva fue de 7 bares. La relación de reflujo estaba situada en 15.

### 3<sup>er</sup> Ejemplo

(De comparación)

La preparación de terc.-butanol se efectuaba en una instalación realizada según la Figura 1, con las condiciones del Ejemplo 1, habiéndose modificado solamente la aportación de agua y efectuándose ésta por encima de la parte de reacción. El grado de conversión alcanzado era peor, como se puede reconocer en la siguiente tabla con ayuda de las concentraciones de isobuteno en el material destilado (9).

Número de la corriente	Denominación de la corriente	Flujo de masa [kg/h]	Composición
5	Salida del reactor preliminar	5,1	5,9 % de isobuteno 49,1 % de TBA 5,5 % de agua 39,5 % de C <sub>4</sub> restante
4	Agua de nueva aportación	0,5	
9	Material destilado	2,05	0,9 % de isobuteno (9.000 ppm) 1,1 % de agua, 98,0 % de C <sub>4</sub> restante
10	Producto de colas	3,1	6,9 % de agua 93,0 % de TBA 0,1 % de otros (de alto punto de ebullición)

## ES 2 301 852 T3

Los Ejemplos demuestran que en el procedimiento conforme al invento, en el que tanto la corriente que contiene isobuteno como también eventualmente el agua se alimentan por debajo de la zona reactiva, se obtiene un mayor grado de conversión del isobuteno y por consiguiente un material destilado con menor contenido de isobuteno, que en el caso de un procedimiento habitual.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 301 852 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de butanol terciario (TBA) por reacción con agua de una corriente de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contiene isobuteno, en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido,

**caracterizado** porque

10 en una primera etapa se llevan a reacción la corriente de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contiene isobuteno y el agua, mediando adición de TBA en uno o varios reactores, y la mezcla obtenida se alimenta por debajo de la zona de reacción a una columna de destilación reactiva.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

15 **caracterizado** porque

se alimentan a la columna de destilación reactiva una corriente de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contiene isobuteno, el agua y el terc.-butanol.

20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

**caracterizado** porque

25 en primer lugar, una corriente de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contiene isobuteno, se hace reaccionar con agua en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido hasta llegar a un grado de conversión del isobuteno de 65 a 97% en terc.-butanol y la mezcla obtenida de esta manera se alimenta a la columna de destilación reactiva.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

30 **caracterizado** porque

la mezcla obtenida en la parte de cabezas de la columna de destilación reactiva es separada en una fase acuosa y en una fase orgánica, y la fase acuosa es devuelta a la columna de destilación reactiva.

35 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

**caracterizado** porque

40 la columna de destilación reactiva está realizada como una columna de destilación con uno o varios reactores situados en el exterior, que contienen el catalizador y que se hacen funcionar en una corriente secundaria.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,

45 **caracterizado** porque

la columna de destilación reactiva está realizada como una columna de destilación con uno o varios reactores integrados en la parte de destilación, los cuales contienen el catalizador.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,

50 **caracterizado** porque

en la columna de destilación reactiva se alimenta una mezcla homogénea, saturada con agua.

55 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,

**caracterizado** porque

en la columna de destilación reactiva se alimenta una mezcla heterogénea.

60 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8,

**caracterizado** porque

65 la alimentación de la corriente de hidrocarburos de C<sub>4</sub> que contiene isobuteno, y la del agua se efectúan en diferentes sitios de la columna de destilación reactiva.

Fig. 1

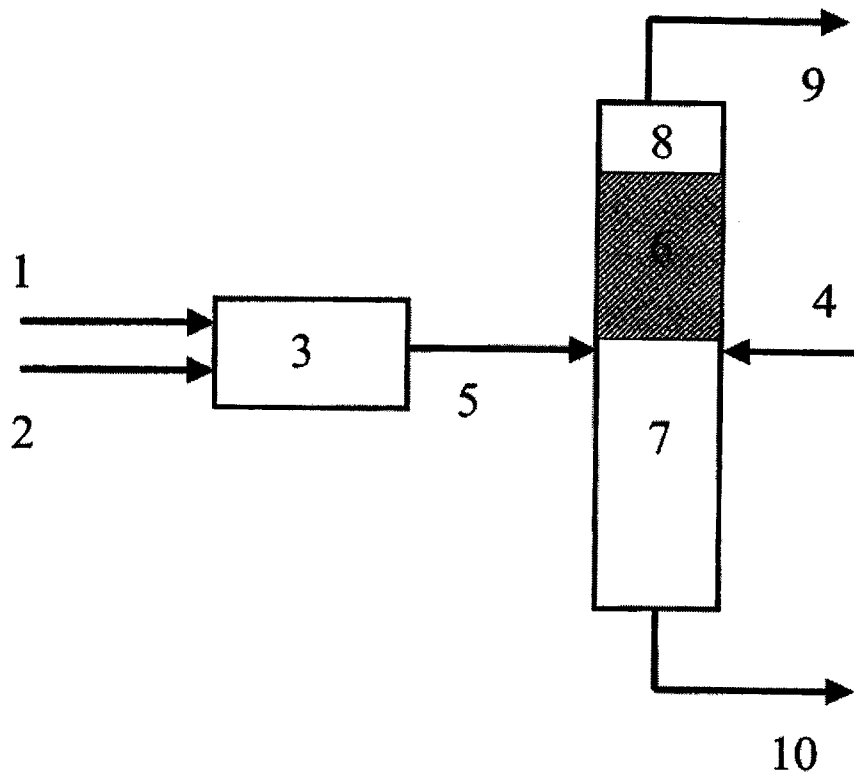


Fig. 2

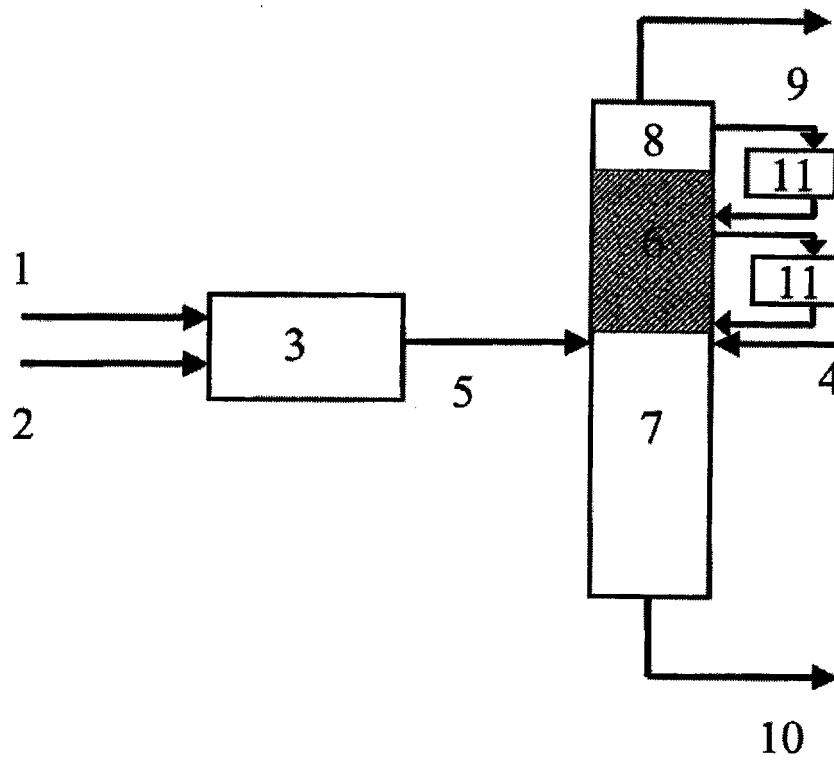


Fig. 3

