



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 720**

51 Int. Cl.:
C07C 2/28 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05796524 .6**
96 Fecha de presentación : **09.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1814833**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

54 Título: **Procedimiento de diisobutileno.**

30 Prioridad: **22.11.2004 US 994513**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

72 Inventor/es: **Lin, Shaw-Chan;**
Kahn, Andrew, P. y
Zak, Thomas, S.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 de diisobutileno.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de diisobutileno a partir de isobutileno. El procedimiento comprende poner en contacto isobutileno con un adsorbente sólido para separar las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro, seguido por la oligomerización del isobutileno a diisobutileno usando una resina de intercambio iónico tipo ácido sulfónico. El adsorbente sólido separa las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro del isobutileno y sorprendentemente incrementa la actividad del catalizador y la vida del catalizador de la resina de intercambio iónico tipo ácido sulfónico. Opcionalmente, el producto diisobutileno se puede hidrogenar a isooctano usando un catalizador de hidrogenación.

15 Antecedentes de la invención

La oligomerización de olefinas tales como isobutileno usando una resina intercambiadora de iones tipo ácido sulfónico es bien conocida en la técnica. Por ejemplo, el documento de patente de EEUU No 4.100.220 divulga la oligomerización de isobutileno usando un catalizador de resina de ácido sulfónico y un modificador que aumenta la selectividad del butanol terciario. Además, el documento de patente de EEUU No. 4.447.668 divulga la oligomerización de isobutileno usando el catalizador de resina del ácido sulfónico A-15 (Amberlyst-15) con metil-t-butil-eter como disolvente. Más aun, el documento de patente de EEUU No. 5.877.372 divulga la oligomerización selectiva de isobutileno usando un catalizador de resina de ácido sulfónico, un modificador que aumenta la selectividad del butanol terciario y un disolvente de isooctano. Por último, el documento de patente de EEUU No. 6.376.731 divulga la oligomerización de isobutileno en presencia de un disolvente alcano C₃-C₄ para aumentar la selectividad de la oligomerización, y de butanol terciario para estimular la selectividad de diisobutileno. El producto diisobutileno se puede usar como tal o se puede hidrogenar a isooctano como se divulga en los documentos de patente de EEUU No. 5.877.372 y No. 6.376.731. El diisobutileno y el isooctano son potenciales composiciones de mezclas de fuel.

En suma, son necesarios métodos nuevos para producir diisobutileno por oligomerización de isobutileno sobre un catalizador de resina de intercambio iónico tipo ácido sulfónico. Nosotros sorprendentemente hemos encontrado que las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro en la alimentación de isobutileno bajan la actividad catalítica y traen como consecuencia la desactivación de los catalizadores de resina de intercambio iónico tipo ácido sulfónico durante la etapa de oligomerización.

35 Compendio de la invención

La invención es un procedimiento para producir diisobutileno. El procedimiento comprende en primer lugar poner en contacto isobutileno con un adsorbente sólido seleccionado del grupo que consiste en tamices moleculares, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, sílice-alúmina, resinas de ácido sulfónico, y mezclas de los mismos, para separar las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro del isobutileno, oligomerizando después el isobutileno sobre un catalizador de resina de intercambio iónico tipo ácido sulfónico para producir diisobutileno. Nosotros hemos encontrado que el uso del adsorbente sólido resulta en una mayor conversión de isobutileno y una actividad catalítica estabilizada.

45 Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la invención comprende la oligomerización de isobutileno sobre un catalizador de resina de intercambio iónico tipo ácido sulfónico para producir diisobutileno. Los catalizadores de resina de ácido sulfónico son bien conocidos. Ejemplos comerciales de catalizadores de resina de ácido sulfónico incluyen Amberlyst A-15, Amberlyst A-35, Amberlyst A-36, Purolite 275, Dowex 50 y similares. La oligomerización de isobutileno usando catalizadores de resina de ácido sulfónico es bien conocida en la técnica y se ha divulgado en los documentos de patente de EEUU Nos. 4.100.220, 4.447.668, 5.877.372, y 6.376.731.

Normalmente la oligomerización de isobutileno se hace contactando la alimentación de isobutileno con un catalizador de resina de ácido sulfónico tal como Amberlyst A-15 de Rohm & Haas, en condiciones de reacción de oligomerización, por lo que se consigue una selectividad de reacción a dímero extremadamente alta. Generalmente se forma también una pequeña cantidad de trímero en la reacción de oligomerización. Normalmente, menos del 10% del isobutileno convertido se convierte en un coproducto triisobutileno. En general, en la etapa de oligomerización se pueden emplear las condiciones de oligomerización conocidas. Las condiciones adecuadas incluyen temperaturas por regla general en el intervalo de 0°C a 200°C, preferiblemente de 10°C a 100°C, y el uso de presiones suficientes para mantener la fase líquida, a modo ilustrativo por encima de 50 psig (libras por pulgada cuadrada de presión de manómetro), por ejemplo 50-500 psig.

La alimentación de isobutileno útil en el procedimiento de la invención incluye cualquier fuente de isobutileno. Las fuentes de isobutileno adecuadas incluyen corrientes de alimentación que contienen isobutileno, tal como Refinería (Refinery) Cat B-B y Refinado (Raffinate)-1, o isobutileno puro a partir de la deshidratación de butanol terciario como se describe en los documentos de patente de EEUU Nos. 5.625.109, 3.510.538, 4.165.343, y 4.155.945. La producción de alcohol butílico terciario por medio del proceso Oxirano es bien conocida y ampliamente practicada a escala

ES 2 314 720 T3

industrial, véase, por ejemplo, el documento de patente de EEUU No. 3.351.635. La corriente de alimentación Cat B-B (algunas veces conocida como Refinería B-B) es una corriente de C_4 (principalmente butenos y butanos) obtenida durante el refinamiento del aceite crudo por craqueo catalítico en proceso fluido. El Refinado -1 se produce en un procedimiento de craqueo con vapor de agua después de la separación selectiva de 1,3-butadieno. Preferiblemente, la alimentación de isobutileno es una corriente de alimentación Cat B-B a partir de un craqueo catalítico fluido de refinería. La cantidad de isobutileno en la alimentación puede ir de aproximadamente 8 por ciento en peso a esencialmente isobutileno puro.

Durante el procedimiento de oligomerización, el isobutileno se puede alimentar al reactor de oligomerización solo o en presencia de ciertos disolventes. Se prefiere la presencia de ciertos disolventes. El butanol terciario y/o el agua se emplean preferiblemente como modificadores del incremento de la selectividad. El uso de butanol terciario se muestra en los documentos de patente de EEUU Nos 4.100.220, 5.877.372, y 6.376.731. Además, se prefiere el uso de un disolvente alcano C_3 - C_{10} con el fin de incrementar la selectividad de la reacción reduciendo la concentración de la alimentación de isobutileno, y para ayudar en la eliminación de la exoterma de la reacción. El uso de los disolventes alcanos se muestra en los documentos de patentes Nos 5.877.372 y No 6.376.731. El producto de oligomerización contiene diisobutileno así como también algunos coproductos de triisobutileno y isobutileno no reactivos. Puede ser necesario separar el diisobutileno del isobutileno usando procedimientos convencionales. Si el isobutileno se separa del producto diisobutileno, el isobutileno se puede reciclar de vuelta al reactor de oligomerización.

Antes de usarse en la oligomerización de olefinas, la alimentación de isobutileno se pone en contacto con un lecho adsorbente sólido para separar las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro. La separación de impurezas de nitrógeno y/o sulfuro mediante métodos de extracción sólido-líquido usando adsorbentes es bien conocida en la técnica. En una extracción típica, el isobutileno se pone en contacto en la fase líquida con al menos un adsorbente sólido. Los adsorbentes sólidos útiles en la invención incluyen cualquier adsorbente que sea capaz de separar las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro de la alimentación de isobutileno. Los adsorbentes adecuados son tamices moleculares, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, sílice-alúmina, y resinas de ácido sulfónico tales como Amberlyst 15 (disponible de Rohm and Haas). Tamices moleculares tales como tamices moleculares 13X, ZSM-5, zeolita X o zeolita Y son especialmente preferidos. Los óxidos de aluminio, óxidos de silicio, y sílice-alúminas útiles también pueden incluir metales de transición soportados tales como níquel. Adsorbentes particularmente incluyen tamices moleculares de 13X. Los adsorbentes particularmente útiles incluyen tamices moleculares 13X.

El contacto del adsorbente es convenientemente llevado a cabo a temperaturas moderadas, aunque la temperatura no es crítica. Las temperaturas adecuadas están en el intervalo de aproximadamente 0°C a 150°C , preferiblemente 20°C a 60°C . Las velocidades de flujo no son críticas, sin embargo se prefieren las velocidades de flujo de aproximadamente 0,2 a 10 volúmenes de alimentación de isobutileno por volumen de adsorbente por hora, se prefieren particularmente con una velocidad de flujo de aproximadamente 1 a 5 volúmenes.

Si una resina de ácido sulfónico se usa como adsorbente sólido, el procedimiento de puesta en contacto se lleva a cabo bajo condiciones que no llevan a la dimerización del isobutileno. Generalmente, se prefiere emplear más de un lecho de contacto adsorbente, de tal forma que un lecho agotado se puede regenerar mientras se usa un lecho fresco. La regeneración se puede lograr por cualquier medio conocido. Por ejemplo, la regeneración se puede lograr simplemente despresurizando el lecho, o lavando con agua, metanol u otros disolventes, seguido de secado, o separación con un gas inerte caliente tal como vapor, nitrógeno o similares.

El adsorbente sólido retiene las impurezas de nitrógeno y/o sulfuro resultando un isobutileno que tiene menos impurezas de nitrógeno y/o sulfuro. Al principio, la separación de nitrógeno y/o sulfuro puede ser sustancialmente completa y la alimentación del reactor de dimerización es de una excepcional pureza. Con el paso del tiempo los sólidos de contacto se vuelven gradualmente menos eficaces para la separación de estos componentes. Preferiblemente, la etapa de puesta en contacto separa al menos un 30% del contenido de sulfuro y al menos un 50% del contenido de nitrógeno a partir del isobutileno. Más preferiblemente, durante la puesta en contacto, se separa más de aproximadamente el 50% del contenido de sulfuro y del 70% del contenido de nitrógeno. Después de la puesta en contacto, el isobutileno se separa y se alimenta al reactor de oligomerización.

Según la presente invención en un tiempo preestablecido, una vez que la eficacia de la separación ha caído por debajo del punto deseado, el adsorbente sólido preferiblemente se regenera, por contacto con una corriente de vapor caliente tal como nitrógeno o aire a una temperatura de al menos 200°C , o por lavado con un disolvente tal como metanol, acetona o agua, o por simple despresurización del lecho adsorbente sólido. Es ventajoso emplear una pluralidad de zonas de contacto paralelas de tal manera que mientras una zona está siendo regenerada, la alimentación se pasa a través de una zona de contacto fresca o de material de contacto regenerado de tal forma que se puede llevar a cabo una separación de impurezas óptima.

Después de la oligomerización del isobutileno, el diisobutileno se hidrogena de manera opcional a isooctano. La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo usando métodos convencionales. Por ejemplo, el isobutileno se puede transformar en contacto con hidrógeno en la fase líquida a temperaturas y presiones moderadas. Las temperaturas de reacción adecuadas varían de 0°C a 500°C , pero preferiblemente de 25°C a 200°C . La reacción preferiblemente se lleva a cabo a presión atmosférica o por encima. La presión necesaria no es crítica. Las presiones típicas varían de 1 atmósfera a 100 atmósferas. Se puede usar cualquier catalizador de hidrogenación adecuado, incluyendo pero no limitándose a catalizadores de níquel Raney y níquel soportado, paladio, y platino. Los soportes adecuados para

ES 2 314 720 T3

níquel, paladio, y platino incluyen carbón, sílice, alúmina, tierra de diatomeas, y similares. La hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Después de la hidrogenación, el producto isooctano se puede recuperar separando el catalizador de hidrogenación y el disolvente (si esta presente) de una manera convencional, para separar el isooctano.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo usando cualquiera de las configuraciones convencionales del reactor conocidas en la técnica para tales procedimientos de hidrogenación. Se pueden usar procesos por lotes así como también en continuo. Por ejemplo, el catalizador se puede utilizar en forma de lecho fijo o suspensión.

Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención.

Ejemplo comparativo 1

Dimerización de isobutileno usando isobutileno no tratado

Una alimentación de la reacción de isobutileno que comprende isobutileno de refinería Cat B-B (95% en peso) y alcohol butílico terciario (TBA, 5% en peso) se alimenta (a 63 gramos/hora) a un reactor de lecho fijo de 1 pulgada que contiene una resina de intercambio iónico sulfonada (30 g, Purolite CT275, WHSV = 2,1 h⁻¹, 930C) (del Inglés "Weight Hourly Space Velocity"; velocidad espacial por hora en peso). La velocidad de flujo de la alimentación de la reacción de isobutileno es 63 gramos/hora (2,1 WHSV). El isobutileno de la Refinería Cat B-B contiene 16,78% en peso de isobutileno, 28,37% en peso de isobutano, 13,55% en peso de n-butano, 13,07% en peso de 1-buteno, 0,33% en peso de 1,3-butadieno, 14,26% en peso de trans 2-buteno, 10,37% en peso de cis 2-buteno, 1,17% en peso de propano, 1,41% en peso de propileno, 0,69% en peso de 1-penteno, 15 ppm (partículas por millón) de Azufre, y 65 ppm de Nitrógeno.

Ejemplo 2

Isomerización de isobutileno usando isobutileno no tratado

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que la alimentación de la reacción de isobutileno que comprende isobutileno de la Refinería Cat B-B (95% en peso) y alcohol butílico terciario (TBA, 5% en peso) se alimenta primero a un tubo de acero inoxidable de 1 pulgada cargado con 90 gramos de un adsorbente de tamiz molecular de UOP 13X HP antes de la oligomerización a 22°C. La alimentación (que contiene 8-10 ppm de Azufre y 11 ppm de Nitrógeno siguiendo en contacto con el adsorbente) se pasa de forma continua a través del adsorbente de tamiz molecular 13X y después al reactor de oligomerización.

Los resultados, mostrados en la tabla 1, demuestran que el catalizador de oligomerización funciona mucho mejor (mayor conversión de isobutileno) y es mas estable (conversión constante) que el correspondiente control sin el adsorbente sólido.

TABLA 1

Resultados de dimerización de isobutileno

Ejemplo Comparativo 1		Ejemplo 2	
Horas de flujo (corriente)	Conversión de isobutileno (%)	Horas de flujo	Conversión de isobutileno (%)
127	24,5	96	30,9
131	22,7	116	31,6
151	16,0	130	31,2
167	11,7	142	31,6

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:

a) poner en contacto una corriente de alimentación de isobutileno que contiene impurezas de nitrógeno y/o sulfuro con un adsorbente sólido para producir un isobutileno de contacto que tiene una cantidad reducida de impurezas de nitrógeno y/o sulfuro, en el que el adsorbente sólido se selecciona de un grupo que consiste en tamices moleculares, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, sílice-alúminas, resinas de ácido sulfónico, y mezclas de los mismos; y

b) oligomerizar el isobutileno de contacto en presencia de un catalizador de resina de ácido sulfónico para producir diisobutileno.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el adsorbente sólido se selecciona del grupo que consiste en tamices moleculares 13X, ZSM-5, zeolita X, zeolita Y, y mezclas de los mismos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el adsorbente sólido comprende tamices moleculares 13X.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de isobutileno es una corriente de alimentación Cat B-B.

5. El procedimiento de la reivindicación 1 que además comprende hidrogenar el diisobutileno en presencia de un catalizador de hidrogenación para formar isooctano.

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el catalizador de hidrogenación es un catalizador de níquel soportado.

7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el adsorbente sólido se selecciona del grupo que consiste en tamices moleculares 13X, ZSM-5, zeolita X, zeolita Y, y mezclas de los mismos.

8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el adsorbente sólido comprende tamices moleculares 13X.

9. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la corriente de alimentación de isobutileno es una corriente de alimentación Cat B-B.