

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

480322
FECHA DE PRESENTACION
19 de Julio de 1977

10 A 1

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 26 29 769.8-42	32 FECHA 2-7-76	33 PAIS ALEMANIA
--	--------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETER BUTILICO TERCIARIO METILICO PURO"

71 SOLICITANTE (S)
CHEMISCHE WERKE HULS AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D-4370 MARL 1(Alemania).- Kreis Recklinghausen

72 INVENTOR (ES)
Fritz OBEHAUS, Wilhelm DROSTE, Wolfgang MULLER, Wolf STREUBEL, Michael ZOLTFEL,
que han cedido sus derechos a la firma solicitante.

73 TITULAR (ES)
CHEMISCHE WERKE HULS AG.

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Abogado-Agente Oficial de la Propiedad Industrial.-

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ya se conoce la posibilidad de producir eter butílico-terciario-metílico (MTB) mediante la adición catalítica de metanol a isobuteno. Se utilizan como catalizadores ácidos tales como por ejemplo H_2SO_4 (Patente americana 1.968.601), ácido Lewis tales como por ejemplo BF_3 (Patente americana 2.197.023), sales metálicas de platino (Patente americana 1.718.701) o también catalizadores heterogéneos. Como catalizadores heterogéneos se emplean, aparte de ácido fosfórico sobre kieselgur (Patente americana 2.282.462) zeolitas modificadas por fósforo (Patente americana 3.906.054), bismuto molibdato y sales del ácido molibdenico fosfórico (Patente americana 3.135.807), y en particular resinas orgánicas sulfonadas (por ejemplo Patente americana 2.480.940). Pertenece a este grupo también las resinas de poliesterol sulfonadas y autorreticuladas con benzol divinílico (Patente americana 2.922.822), que pueden ser del tipo de gel o para ampliar la superficie y por consiguiente la velocidad de transformación, estar dotadas con una estructura esponjosa con macroporos (Patente alemana 1.224.294, ejemplo 8; Patente americana 3.482.952).

Por regla general no se utiliza para la transformación el isobuteno puro, sino que se emplean mezclas de hidrocarburos que contienen isobuteno, y de las que se puede hacer reaccionar selectivamente el isobuteno, pues la reacción de isobuteno con metanol tiene un transcurso mucho más rápido que la de los demás componentes existentes en la mezcla, con metanol.

El isobuteno por consiguiente puede ponerse en reacción selectivamente no solo mezclándolo con hidrocarburos saturados, sino también insaturados, tales como propeno, buteno (Patente americana 3.141.124) o también butadieno (Patente alemana 2.521.673) con metanol.

La selectividad de la formación MTB es tanto mejor cuanto más baja sea la temperatura de reacción, y esto se refiere tanto al empleo de mezclas de hidrocarburos que contengan isobuteno, como en el caso de la uti-

- lización de isobuteno puro. Las bajas temperaturas favorecen también el equilibrio de la formación exotérmica del éter. En cambio disminuye con la decreciente temperatura la velocidad de reacción de modo que llega a ser cada vez más difícil alcanzar un movimiento de isobuteno casi completo y correspondiente al equilibrio más favorable. Así pues por ejemplo con las resinas orgánicas, sulfonadas, macroporosas y especialmente eficaces entre los catalizadores heterogéneos, la temperatura apenas podrá bajar por debajo de 50 a 60°C, si se desea asegurar la regulación del equilibrio termodinámico todavía dentro de unos tiempos de contacto prácticamente aceptables. En caso de un empleo equimolar de isobuteno y metanol sólo se pueden conseguir en este caso transformaciones hasta un máximo de 92%. (Patente alemana 2.521.963, página 2).

15. Sin embargo esta transformación incompleta del isobuteno no es satisfactoria ni desde el punto de vista del aprovechamiento de la materia prima ni de la calidad de los hidrocarburos restantes que se quedan al utilizar por ejemplo de un corte de hidrocarburos de C_4 de craqueo.

20. Para completar la transformación de isobuteno se ofrece la posibilidad de aumentar la oferta de metanol. En este procedimiento sin embargo el MTB producido contiene considerables cantidades de metanol cuya segregación del MTB causa dificultades extraordinarias como consecuencia de la formación de un azeotropo con elevado contenido de MTB. Por esto se propone para la segregación de metanol del MTB, por ejemplo una destilación extractiva mediante dimetilsulfoxido o lavado con agua (Patente alemana 2.246.004; Patente japonesa 73-00509).

25. La presente invención tiene por objeto encontrar un procedimiento que permita producir de modo sencillo éter butílico terciario metílico puro, a pesar de un considerable exceso de metanol al efectuar la transformación con isobuteno.

30. Dicho objeto se ha podido solucionar por medio de un procedimiento para la producción de éter butílico terciario metílico puro mediante la transfor-

- mación de isobuteno o mezclas de hidrocarburos que contengan isobuteno, con metanol en la proporción molar de 1 : 1 hasta 1 : 2 en la fase líquida a temperatura entre 30 y 100°C en resinas intercambiadoras de iones, orgánicas, macroporosas, fuertemente ácidos y sulfonadas. Dicho procedimiento se
5. caracteriza porque tras la segregación de los hidrocarburos gaseiformes, sin transformar, se destila la mezcla de reacción bajo presión, haciéndose retroceder el destilado que contiene metanol y que se produzca durante la destilación, a la zona de la transformación entre el metanol y el isobuteno, y extrayendo del sumidero de la columna éter butílico terciario metílico puro.
10. Sorprendentemente se ha podido averiguar que al destilar una mezcla de metanol MTB sube el porcentaje de metanol en el destilado (azeotropo) con creciente presión. De esta forma llega a ser posible devolver el destilado a la zona de reacción sin hacer circular enormes cantidades de destilado. Ya al aumentar la presión a tan solo 1,3 bar - lo que sería posible incluso en toda columna de presión normal, técnicamente convencional, se aumenta el porcentaje de metanol en el destilado de 14 a 14,7%. Ya de esta forma se puede disminuir en un 5% la cantidad del destilado a devolver. La presión no debería sobrepasar 30 bar teniendo en cuenta los gastos que aumentan con la creciente presión para la construcción de la columna. Los gastos que se
15. producen a presiones más elevadas ya no se pueden compensar por un aumento de la utilidad. Una gama de presión especialmente económica oscila entre 5 y 20 bar.
20. La relación entre metanol e isobuteno oscila en la gama de 1 : 1 hasta 2 : 1. Quedándose por debajo del valor de 1 : 1, es totalmente insatisfactorio el aprovechamiento de la materia prima isobuteno, mientras que al sobrepasar el valor de 2 : 1 llegará a ser antieconómico el procedimiento como consecuencia de los crecientes gastos de segregación para el metanol. Se pueden alcanzar unos resultados bastante buenos en una proporción de metanol al isobuteno de 1,2 : 1 hasta 1,5 : 1. No es conveniente escoger un mayor
25. exceso de metanol de lo que sea necesario para conseguir una amplia transfor
- 30.

mación de isobuteno bajo condiciones selectivas.

Las temperaturas de reacción para la transformación de isobuteno con metanol oscilan entre 30 y 100°C. Al descender las temperaturas bajará la velocidad de reacción, desplazándose sin embargo el equilibrio de reacción más bien hacia la transformación total de los productos base. Por regla general, para asegurar una buena velocidad de reacción, hay que trabajar a una gama de temperatura de 50 a 100°C. Ha resultado ser especialmente ventajoso mantener la temperatura de reacción en los dos primeros tercios del lecho catalizador entre 70 y 100°C, asegurando en el último tercio una temperatura de 30 a 50°C. De este modo se obtiene en el primer tercio del lecho catalizador una reacción rápida, desplazándose en el último tercio el equilibrio de reacción hacia la transformación completa. Dicha forma de trabajo ofrece la ventaja de poder conseguir un equilibrio favorable de reacción a pesar de reducidos tiempos de reacción.

Ya se conoce la segregación de los hidrocarburos sin transformar de la mezcla de reacción antes de la destilación por presión.

Entre el porcentaje de metanol en el destilado de la destilación a presión, y la cantidad de destilado a devolver a la zona de reacción existen relaciones de proporción inversa. La relación reproducida en la figura entre la presión empleada durante la destilación, y el porcentaje de metanol en el destilado (metanol/MTB-azeotropo) permite elegir en una gama muy amplia composiciones azeotrópicas adecuadas o averiguar la presión adecuada de destilación para la composición deseada del destilado azeotrópico. Es un asunto puramente económico saber hasta que altura se puede aumentar el porcentaje de metanol en el destilado (= azeotropo) incrementando la presión de destilación. Frente a un incremento de los gastos para la columna de presión se encuentra una disminución de los gastos de energía para la destilación, la reducción del calor de condensación a transferir, un nivel de temperatura favorablemente aumentado para la transferencia del calor y especialmente la reducción del tamaño del reactor para determinada cantidad de producción de

- MTB. Sobre todo esta última ventaja es considerable, pues el MTB devuelto con el destilado no solamente exige un espacio adicional del reactor, sino que disminuye, como consecuencia del efecto de dilución, la velocidad de formación del MTB que depende proporcionalmente y en la primera aproximación de la correspondiente concentración de isobuteno y metanol, lo que dificulta extremadamente la posibilidad de completar la transformación. Por consiguiente hay que escoger la proporción molar entre metanol e isobuteno, así como la presión de destilación convenientemente de tal modo que la cantidad de destilado devuelta sea inferior a un 30%, y en particular inferior a un 10% de la cantidad de MTB puro. La cantidad de destilado a devolver se puede calcular con arreglo a la siguiente fórmula:

$$R = \frac{100 V - U - 0,01 M \cdot \left(\frac{10.000}{I} - U \right) \cdot (1 + 0,01 N) \cdot 1,751}{2,751 \cdot 0,01 U \cdot 0,01 A}$$

15. en la que
R= Porcentaje en peso de la cantidad destilada retornada, en relación al MTB puro.
V= Relación molar metanol : isobuteno en la mezcla empleada.
U= % de transformación de isobuteno.
20. M= % en peso del metanol en los restantes hidrocarburos segregados (sin transformar).
I= % en peso de isobuteno en la mezcla empleada de hidrocarburo.
A= % en peso de metanol en el destilado retornado.

25. Mediante la presente invención se ha podido hallar por primera vez un procedimiento que permite producir en una forma sencilla MTB puro a elevadas velocidades de reacción y buenas transformaciones.

Ejemplo 1

30. Se hacen pasar a través de un reactor lleno con 1 m^3 de un intercambiador de iones, fuertemente ácido (poliestirol macroporoso, sulfonado y autorreticulado con divinilbenzol), y del que se puede transferir bien el calor de reac -

ción producido mediante el montaje de unos dispositivos adecuados de enfriamiento, 1095 Kg/h de corte de C_4 que contenga un 45% de isobuteno, 290 Kg/h de metanol y 314 Kg/h de azeotropo retornado que contiene 100 Kg. de metanol, 212 Kg. de MTB y 2 Kg. de corte de C_4 . Esto corresponde a un superavit molar de metanol de 1,38 veces mayor en relación al isobuteno.

5.

A una temperatura máxima de aproximadamente 80°C en el lecho del reactor se transforman 98% del isobuteno. Aparte del MTB se producen, de acuerdo con el agua disuelta en el corte de C_4 , 1,5 Kg/h. de butanol terciario y 1,0 Kg/h de una mezcla de olefina - C_8/C_{12} (productos de di- y trimerización del isobuteno), de tal forma que salgan del reactor en total:

10.

611,0 Kg/h de C_4 -KW

113,5 Kg/h de MeOH

972,0 Kg/h de MTB

1,5 Kg/h de butanol terciario

15.

1,0 Kg/h de mezcla de olefina- C_8/C_{12}

A continuación y con objeto de separar los hidrocarburos de C_4 sin transformar, se alimenta el producto de reacción a una columna de presión en la que se sacan en la cabeza de la columna 608,5 Kg/h de hidrocarburos de C_4 , y 12 Kgs. de metanol (bajo las condiciones de destilación, el metanol forma con los hidrocarburos de C_4 un azeotropo). Los demás productos se sacan en el sumidero de la columna alimentándose a otra columna de presión que funciona a una presión de 10 bar. A una presión de 10 bar el azeotropo-metanol-MTB contiene 32% de metanol. Por consiguiente se saca en la cabeza de dicha columna, a una temperatura de ebullición de 130°C, una mezcla azeotrópica de 100 Kgs. de metanol, 212 Kgs. de MTB y 2 Kg. de hidrocarburos de C_4 , saliendo por lo tanto del sumidero los siguientes productos:

20.

0,5 Kg/h de hidrocarburos de C_4

1,5 Kg/h de butanol terciario

1,0 Kg/h de mezcla de olefina y C_8/C_{12}

30.

1,5 Kg/h de metanol

760,0 Kg/h de MTB

5. De esto resulta que se debe retornar como azeotropo el 27,9% del MTB que se produzca en el sumidero. En caso de una operación sin presión de la segunda columna en la que se enriquecen sólo 14% de metanol en el azeotropo -metanol - MTB deberían retornarse 614 Kg/h de MTB (80,8%). Esto conduciría a un consumo más elevado de energía y a una disminución de la transformación (tiempo reducido de estancia y disminución de la concentración de reactivos).

Ejemplo 2

10. Se hacen pasar a través de un reactor lleno con 1 m³ de intercambiador de iones, fuertemente ácido, (poliestirol macroporoso, sulfonado y autoreticulado con divinilbenzol), y del que se puede transferir bien el calor de reacción producido mediante el montaje de unos dispositivos adecuados de enfriamiento, 968,0 Kg/h. de corte de C₄, que contenga 45% de isobuteno, 257 Kg/h. de metanol y 122 Kg/h de azeotropo retornable que
15. contiene 65 Kg de MTB, 55,5 Kg. de metanol y 1,5 Kg. de hidrocarburos de C₄. Esto corresponde a un superavit molar de metanol de 1,25 veces mayor en relación al isobuteno.

20. A una temperatura máxima de aproximadamente 70°C en el lecho del reactor se transforman 98,5% del isobuteno. Aparte del MTB se producen, de acuerdo con el agua disuelta en el corte de C₄, 1 Kg/h. de butanol terciario y 1 Kg/h. de una mezcla de olefina - C₈/C₁₂ (productos de di- y trimerización del isobuteno) de tal forma que salgan del reactor en total:

25. 539,0 Kg/h. de C₄-KW
67,0 Kg/h. de metanol
739,0 Kg/h. de MTB
1,0 Kg/h. de butanol terciario
1,0 Kg/h. de mezcla de olefina - C₈/C₁₂

30. A continuación se alimenta el producto de reacción a una columna de presión en la que se sacan como destilado 537 Kg/h. de hidrocarburos de C₄

sin transformar, junto con 10,5 Kg/h. de metanol que bajo las condiciones existentes de presión forma junto con los hidrocarburos de C_4 un azeotropo. Salen del sumidero de la columna:

- 5.
- 2,0 Kg/h. de C_4 -KW
 - 739,0 Kg/h. de MTB
 - 56,5 Kg/h. de metanol
 - 1,0 Kg/h. de butanol terciario
 - 1,0 Kg/h. de mezcla de olefina de C_8/C_{12}

10. Dicha mezcla se alimenta a una segunda columna de presión cuya presión se ha regulado para 25 bar. Se sacan junto con 1,5 Kg/h de hidrocarburo de C_4 en la cabeza de dicha columna a una temperatura de ebullición de 171°C, 120,5 Kg/h. de azeotropo-metanol-MTB que contiene 54% de metanol.

15. Como productos de sumidero se sacan 674 Kgs/h. de MTB junto con 0,5 Kg/h. de hidrocarburos de C_4 , 1 Kg/h. de butanol terciario, 1 Kg/h. de una mezcla de olefina - C_8/C_{12} y 1 Kg. de metanol. Por lo tanto se retornan 9,6 % del MTB obtenido como producto de sumidero, en forma de azeotropo.

Ejemplo 3

20. Si se saca por destilación el azeotropo-metanol-MTB a retornar en una columna de presión normal, que puede funcionar a una presión de 1,35 bar, se puede operar, para no hacer circular demasiadas cantidades de MTB, tan solo con un superavit molar de metanol de 1,1 : 1 en relación al isobuteno.

25. Se alimentan 624 Kg/h. de corte de C_4 que contiene 45% de isobuteno, 161,5 Kg/h. de metanol y 106 Kg/h. del producto retornado que contiene 1,5 Kg. de hidrocarburos de C_4 , 15,5 Kg. de metanol y 89 Kg. de MTB, a un reactor que contiene 1 m³ de un intercambiador de iones, fuertemente ácido (poliestirol macroporoso, sulfonado y autorreticulado con divinilbenzol). Mientras que se regula en la primera parte del reactor una temperatura catalizadora máxima de 70°C, se mantiene en la segunda parte la temperatura a 40°C con objeto de aumentar la transformación mediante regulación del equilibrio, obteniéndose una transformación de isobuteno de un 96%. A una temperatura del reactor de 70°C

30.

al final del lecho catalizador se obtendría tan solo una transformación de isobuteno de 94%. El producto de reacción producido por hora y que contiene:

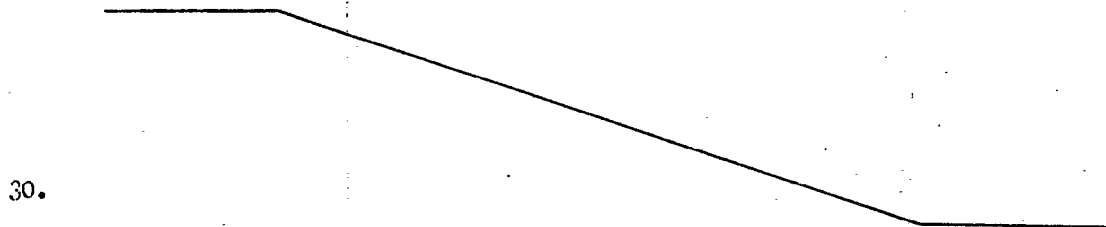
- 5. 354,5 Kgs. de hidrocarburos de C_4
23,0 Kgs. de metanol
512,0 Kgs. de MTB
0,5 Kgs. de butanol terciario
1,5 Kgs. de mezcla de olefina - C_8/C_{12}

es alimentado a la primera columna donde se sacan en la cabeza de la columna 10. 352,5 Kgs/h. de hidrocarburos de C_4 y 7 Kg/h. de metanol mientras que salen del sumidero:

- 15. 2,0 Kg/h. de hidrocarburos de C_4
16,0 Kg/h. de metanol
512,0 Kg/h. de MTB
0,5 Kg/h. de butanol terciario
1,5 Kg/h. de mezcla de olefina - C_8/C_{12}

Dicha mezcla se alimenta a la segunda columna que funciona a 1,35 bar, y donde se encuentran, en la cabeza de la columna, junto con 1,5 Kg/h. de hidrocarburos de C_4 , 104, 5 Kg/h. de azeotropo-metanol-MTB que contiene 15,5 - 20. Kgs. de metanol (correspondiente a 14,7%). Salen del sumidero 423 Kg/h. del MTB y como productos secundarios:

- 25. 0,5 Kg/h. de C_4 -KW
0,5 Kg/h. de metanol
0,5 Kg/h. de butanol terciario
1,5 Kg/h. de mezcla de olefina - C_8/C_{12}



N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta soli
citud se acoge a la prioridad de la solicitud alemana Nº P 26 29 769.8-42, -
depositada el 2 de Julio de 1976, y que se declaran como nuevas y de propia
invención las reivindicaciones siguientes:

10. 1.- Procedimiento para la producción de eter butílico terciario metílico
puro mediante la transformación de isobuteno o mezclas de hidrocarburos -
que contengan isobuteno con metanol, en la proporción molar de 1 : 1 hasta -
1 : 2 en la fase líquida a temperaturas que oscilan entre 30 y 100°C, en re
sinas intercambiadoras de iones orgánicos macroporosas y fuertemente ácidas,
caracterizado porque previa segregación de los hidrocarburos sin transformar
15. se destila bajo presión la mezcla de reacción, retornándose el destilado que
contiene metanol y que se produce durante la destilación, a la zona de trans
formación entre el metanol y el isobuteno, sacando del sumidero de la colum
na de destilación eter butílico terciario metílico puro.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se -
destila la mezcla de reacción bajo una presión del 1,3 a 30 bar, en particu
lar 5 a 20 bar.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se es
coge la cantidad de destilado retornado según la formula

25.
$$R = \frac{100 V - U - 0,01 M \cdot \left(\frac{10.000}{I} - U \right) \cdot (1+0,01 M) \cdot 1,751}{2,751 \cdot 0,01 U \cdot 0,01 A}$$

en la que

R = % en peso de la cantidad de destilado retornada en relación al MTB puro,

V = % molar metanol : isobuteno en la mezcla empleada

U = % de transformación de isobuteno.

30. M = % en peso de metanol en los restantes hidrocarburos segregados (sin trans

formar).

I = % en peso de isobuteno en la mezcla de empleo de hidrocarburos.

A = % en peso de metanol en el destilado retornado,

de tal modo que se retornen menos de 30%, especialmente menos de un 10% del destilado, en relación a la cantidad del éter butílico terciario metílico puro.

5.

4.- Procedimiento para la producción de éter butílico terciario metílico puro.

10. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de 1 lámina de dibujos.

Madrid, 1 de Julio de 1977

CHEMISCHE WERKE HULS AG.

p.a.

JAIMÉ ISERN
P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

Madrid, a 1º de Julio de 1977

JAIMÉ ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

