

E.T.S. D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE BARCELONA

Departament d'enginyeria química de la UPC

**CINÉTICA, EQUILIBRIO Y
TRANSPORTE DE MATERIA EN
LA HIDRATACIÓN CATALÍTICA
DIRECTA DE isoBUTENO A
ter-BUTANOL**

Autor: Enrique Velo García
Director: Francisco Recasens Baxarías

Barcelona, julio de 1992

1 INTERES DEL PROCESO DE HIDRATACION DIRECTA DE ISOBUTENO

La hidratación de isobuteno representa una alternativa viable para la revalorización energética de la fracción C₄ procedente de plantas de olefinas o de FCC por conversión en supercarburante.

En efecto, la fracción C₄ se incorporaba, una vez extraído el butadieno, a los GLP o se utilizaba como gas combustible en la propia refinería. El fraccionamiento por destilación no resulta atractivo por su elevado coste energético y la escasa rentabilidad de las aplicaciones de los isómeros puros (butenos lineales). En cambio, el tratamiento de la fracción C₄ mediante un proceso catalítico selectivo permite separar el isobuteno de los butenos lineales con un moderado coste energético. Las sustancias obtenidas: *ter*-butanol (hidratación), metil *ter*-butil éter (eterificación con metanol), etil *ter*-butil éter (eterificación con etanol), etc., son compuestos oxigenados con un gran interés comercial por su aplicación como aditivos antidetonantes para gasolinas de automoción.

En los países occidentales industrializados, el aumento de la demanda de gasolinas con bajo contenido en plomo, por aplicación de normativas más restrictivas sobre contaminación ambiental, ha obligado a las refinerías a substituir el plomo tetraetilo (aditivo antidetonante) por productos petrolíferos de alto octanaje (De Frutos, 1985; Bernasconi, 1986; Velo *et al.*, 1991a). Esto ha propiciado la producción a gran escala de compuestos oxigenados como el metil *ter*-butil éter (MTBE) y el *ter*-butil alcohol (TBA) (Klingbiel y Coughenour, 1986; Ramírez, 1987).

El *ter*-butanol se utiliza, además, como cosolvente en gasolinas a base de metanol (ARCO, 1985). Estas gasolinas presentan el problema de separación de fases en presencia de agua en los tanques de almacenamiento. El TBA disminuye este problema ya que mejora la solubilidad mutua entre la fase orgánica y la acuosa.

Tabla 1.1 Poder calorífico y antidetonante.

	NOR	NOM	Potencia Calorífica Inferior (kJ/kg)
Metanol	105	92	19926
TBA	105	95	32716
MTBE	117	98	35112

Las propiedades antidetonantes y el poder calorífico del TBA y del MTBE son semejantes (tabla 1.1). Además, ambos utilizan el isobuteno de la fracción C₄ como materia prima. La justificación de un nuevo proceso para obtención de TBA por hidratación directa de isobuteno debe abordarse pues, en términos de una mayor rentabilidad. En efecto, existen datos comparativos (Anderson, 1983; Recasens *et al.*, 1987) que indican que la producción de TBA puede ser sensiblemente más económica (en un 15-20%) que la de MTBE a costes de isobuteno y metanol constantes (figura 1.1).

Esta justificación se ve reforzada si se tiene en cuenta que no existen procesos comerciales para obtención de TBA vía fracción C₄, a diferencia del MTBE para el que existen varios licenciarios del proceso. Los únicos productores europeos de TBA son ARCO Chemical Europe (Hunter, 1986) y C.W. Hüls (Hüls, 1984). El proceso ARCO, basado en la oxidación parcial de isobutano en presencia de propileno, produce óxido de propileno como co-producto (O'Sullivan, 1985). Existen algunos procesos para obtención de TBA por hidratación directa de isobuteno registrados en la literatura de patentes. La diferencia entre unos y otros consiste en cómo se resuelve el problema de mezcla de las tres fases implicadas: orgánica (isobuteno), acuosa (agua, *ter*-butanol) y sólida (catalizador). Algunos utilizan reactores agitados con catalizador en suspensión (BASF, 1977) y otros, reactores de lecho fijo operando con dos fases líquidas (Hüls, 1984), o bien con una única fase líquida obtenida con la ayuda de cosolventes (Mitsubishi Rayon, 1973).

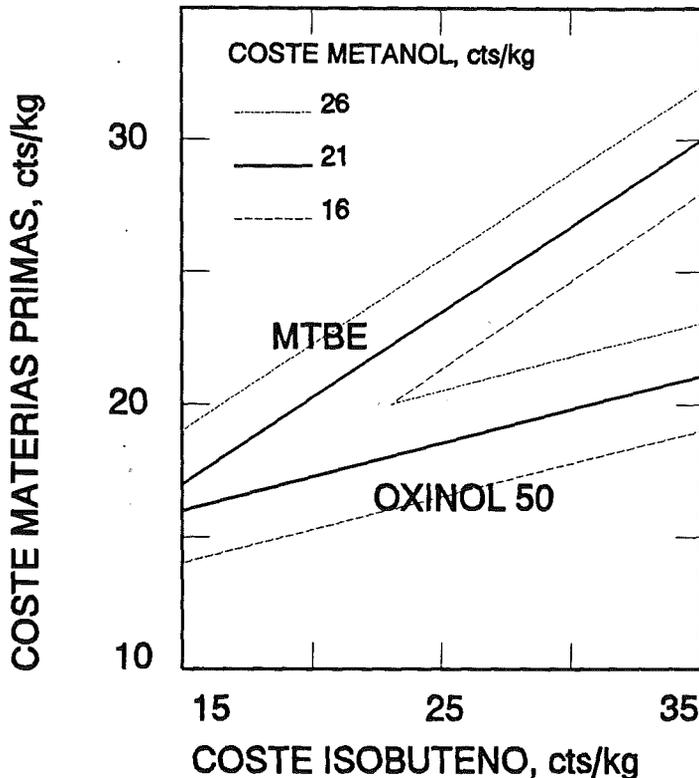


Figura 1.1 Costes comparativos del MTBE y del OXINOL 50 (50% v/v TBA, 50 % v/v Metanol), en centavos de dolar US de 1987.

El proyecto de investigación "Hidratación de Isobuteno a *ter*-Butanol en un reactor de Lecho Fijo Multifásico. Modelización del Reactor y Operaciones de Purificación", DGICYT no. PA86-0191, tuvo como objetivo el desarrollo de un nuevo proceso para la síntesis de *ter*-butanol por hidratación directa de isobuteno. El proceso consta de dos partes fundamentales: la hidratación en reactor catalítico multifásico y la purificación del *ter*-butanol contenido en la solución acuosa. Ambas etapas del proceso resultan novedosas.

En la etapa de purificación del *ter*-butanol, se sustituye la clásica columna de destilación del azeótropo (figura 1.2) por un extractor líquido-líquido con solvente selectivo que no forma azeótropo con el *ter*-butanol. Esto representa un ahorro energético importante. Esta parte del proceso ha sido objeto de estudio en la tesis doctoral del Sr. Hossein Ghannadzadeh Gilani.

La etapa de hidratación, objeto de la presente Tesis Doctoral, se realiza en un reactor de lecho fijo escurrido operando en equicorriente descendente.

Este tipo de reactor, en el que el agua líquida y el isobuteno gas fluyen a través de un lecho fijo de catalizador, ofrece una alternativa interesante a los procesos existentes.

El contacto íntimo entre las fases fluidas favorece la absorción del isobuteno en la fase acuosa, no siendo necesario el uso de cosolventes. Esto implica una simplificación de las etapas posteriores de recuperación del TBA. El exceso de agua desplaza el equilibrio favorablemente. La formación de co-productos debida a reacciones de orden mayor se ve minimizada por la baja concentración de isobuteno disuelto (Levenspiel, 1972). La pérdida de carga del flujo en equicorriente descendente es relativamente baja. Por último, como el reactor opera próximo al flujo de pistón, pueden obtenerse conversiones mayores que en un reactor agitado con catalizador en suspensión.

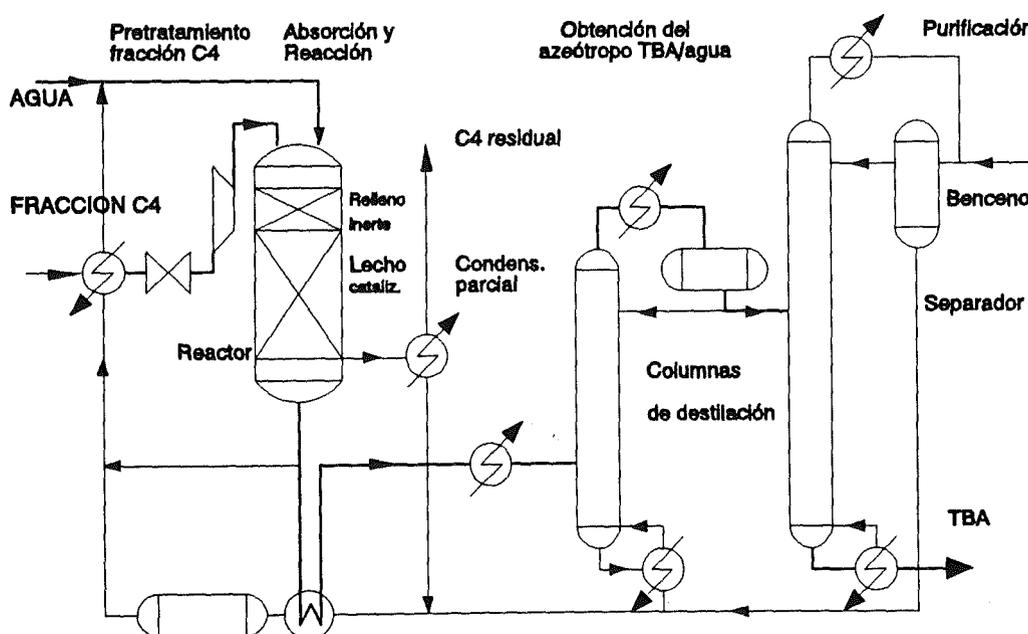


Figura 1.2 Proceso de Hidratación de isobuteno con reactor de lecho fijo escurrido y columnas de destilación.

A pesar de todo lo expuesto, el MTBE ha desplazado al TBA del mercado de los aditivos oxigenados para gasolinas. Aunque aún existen incentivos para el uso de mezclas alcohol/gasolina (incluyendo metanol y etanol), su consumo ha descendido en la segunda mitad de los '80 debido a los problemas que

representan para la industria del refino: evaporación y emisiones, corrosión de metales y compatibilidad de materiales, tolerancia de agua y presión de vapor, etc. Los éteres, que cuentan con un alto octanaje y una presión de vapor y coste relativamente bajos, parecen tener todas las ventajas de los alcoholes y ninguno de los inconvenientes (Lorenzetti, 1991).

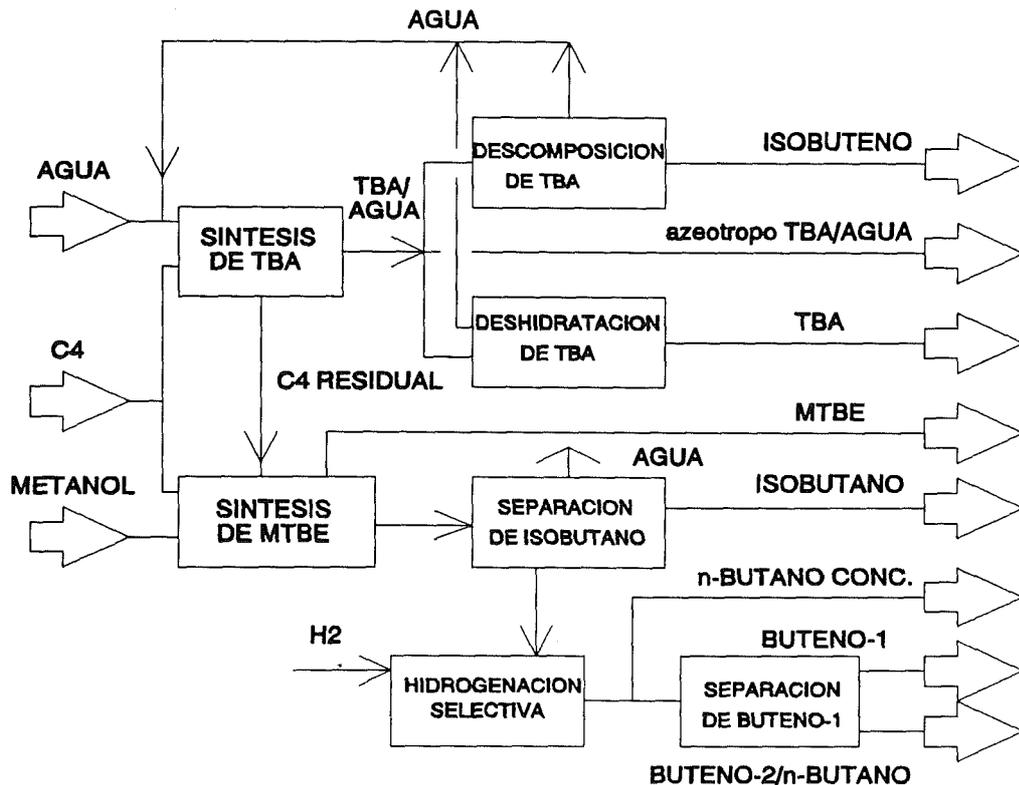


Figura 1.3 Planta flexible para obtención de isómeros C₄ (C.W. Hüls, 1984).

Aunque el futuro es incierto, los expertos señalan un posible incremento del consumo de metanol y etanol como carburantes a principios del siglo XXI. Esto significaría, sin duda, un nuevo aumento de la demanda de TBA. Mientras tanto, los productores de *ter*-butanol (ARCO y C.W. Hüls) han reconvertido sus plantas para obtener isobuteno de muy alta pureza por deshidratación del alcohol. La idea propuesta por C.W. Hüls (1984) es la de utilizar la planta de TBA para dar mayor flexibilidad a la producción de compuestos C₄. El esquema de una planta de este tipo se ilustra en la figura 1.3.

El TBA tiene otros usos que pueden hacer atractiva su producción: desnaturalizante del alcohol etílico, disolvente para productos farmacéuticos, agente de deshidratación, perfumería e intermediario químico (Hawley, 1975). Las soluciones agua/TBA obtenidas en la planta de la figura 1.3, pueden utilizarse directamente para la síntesis de metacrilato de metilo (Hüls, 1984).