

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 777**

51 Int. Cl.:

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2007** **PCT/EP2007/006307**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2008** **WO08009409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2007** **E 07765207 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** **EP 2041058**

54 Título: **Proceso para la producción de alquil-éteres mediante la eterificación de isobuteno**

30 Prioridad:

18.07.2006 IT MI20061390

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2020

73 Titular/es:

SAIPEM S.P.A. (100.0%)
Via Martiri di Cefalonia, 67
20097 San Donato Milanese (Milano), IT

72 Inventor/es:

DI GIROLAMO, MARCO;
CONTE, MASSIMO;
SGAMBATI, ANTONIO y
CIPELLI, ALBERTO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 770 777 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de alquil-éteres mediante la eterificación de isobuteno

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de alquil-éteres mediante la reacción, en presencia de catalizadores ácidos, de un alcohol lineal con isobuteno, contenido en los cortes de hidrocarburos de C₄-C₅, usando soluciones de instalaciones innovadoras que permiten que se aumente la relación en moles de alcohol/isobuteno en las etapas de reacción y, por lo tanto, maximizar la conversión de isobuteno.

10 Por razones medioambientales, la composición de las gasolinas está siendo reformulada con el fin de obtener combustibles que porten emisiones mejores y que tengan menos emisiones evaporativas.

Con el fin de hacer posible este objetivo, ha sido necesario reducir el contenido de compuestos aromáticos, olefinas ligeras (fotoquímicamente reactivas y precursoras responsables de la formación de ozono atmosférico), azufre, volatilidad (para minimizar pérdida) y el punto de ebullición final de las gasolinas.

15 Todas estas medidas han dado lugar a una contracción del volumen y una deficiencia de octano de las gasolinas reformuladas, para las cuales se debe recurrir al uso de compuestos oxigenados (alcoholes y éteres) y compuestos puramente de hidrocarburos como productos alquilados e isooctano. Estos últimos compuestos son capaces de contribuir positivamente a las exigencias anteriores ya que tienen un elevado índice de octano (tanto el índice de octano de investigación (RON) como el índice de octano motor (MON) son elevados), unas excelentes propiedades de punto de ebullición (volatilidad limitada pero de punto final bajo) y normalmente están exentos de olefinas y compuestos aromáticos.

25 Los productos alquilados actualmente se obtienen mediante reacción, en fase líquida, entre hidrocarburos isoparafínicos, como isobutano y olefinas, como por ejemplo propileno, butenos, pentenos y mezclas relativas, en presencia de un catalizador ácido, para la producción de hidrocarburos de C₇-C₉ con un elevado índice de octano para ser usados en gasolinas (véase, por ejemplo, C. Hodge, 2004 NPRA Am. Meet., San Antonio, Texas, documento AM-04-13 y referencias contenidas en el mismo).

30 Los dos procesos tradicionales (con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico) están experimentando dificultades considerables que hacen que su futuro sea incierto, como consecuencia de las regulaciones medioambientales cada vez más estrictas. El proceso que usa ácido fluorhídrico debido a la toxicidad de este ácido, especialmente en zonas pobladas, y el proceso con ácido sulfúrico debido a la gran producción de ácido además de la naturaleza extremadamente corrosiva del catalizador.

Están siendo desarrollados procesos alternativos con catalizadores sólidos, pero su aplicación comercial todavía está por ser demostrada.

40 El documento de la técnica anterior EP 0537636 describe un proceso en el que hay una sección de recuperación del alcohol lineal que implica una columna del lavado desde cuya cabeza se obtiene una corriente de hidrocarburos y desde cuya cola se obtiene una corriente hidro-alcohólica, que es enviada a una columna de destilación de cuya cabeza se recupera el alcohol lineal para ser reciclado.

45 El reciclado se realiza solamente con referencia a:

- el alcohol separado, que puede ser reciclado y utilizado como una alimentación de reactante a la primera sección de reacción del proceso de eterificación;

50 - el disolvente recuperado, que puede ser reciclado a la columna;

- la realización de la figura 2, en la que la corriente de cola del segundo medio de separación puede ser reciclada a través de un conducto al primer medio de separación.

55 La solicitud de EE.UU. 2006/065675 describe el reciclado de hidrocarburos a partir de la segunda zona de destilación para la segunda etapa de reacción y no sugiere el reciclado de hidrocarburos de la columna de lavado de la sección de recuperación de alcoholes como se caracteriza mediante la reivindicación 1. También, el producto en cabeza de la primera zona de destilación no comprende una composición azeotrópica del alcohol y el hidrocarburo (véase el párrafo [0066]), lo que es contrario a la presente invención, en la que la corriente ligera de cabeza de las dos columnas de destilación (C1 y C2) comprende la mezcla azeotrópica del alcohol lineal y C4-05. También, es una característica esencial descrita en el párrafo [0047] que al menos un flujo lateral es retirado de la primera columna de destilación (corriente 7 del punto 8 siguiente), que comprende olefinas C4 y alcohol, disminuyendo así la proporción de alcohol reciclado a la primera etapa de reacción (el reciclado de metanol es de 0,33% de un potencial de 2,45%, véase la tabla 1).

65 Por otra parte, el isooctano es obtenido hidrogenando el producto de la dimerización selectiva de isobuteno; esta

reacción se lleva a cabo en presencia de compuestos oxigenados (documentos US 5.723.687, US 6.011.191, US 6.433.238, US 6.500.999 e IT MI94/A001089) capaces de moderar la actividad del catalizador y minimizar la formación de oligómeros superiores que tienen puntos de ebullición en el límite (trímeros) o incluso mayores (tetrameros) que los de las especificaciones de las gasolinas. El principal problema del proceso para la producción de isooctano consiste en el hecho de que representa una alternativa a la eterificación (ambos procesos parten de isobuteno) pero es claramente menos conveniente ya que, con una inversión superior (debida principalmente a la sección de hidrogenación), hay una producción menor como consecuencia de la falta de contribución del alcohol.

El uso de productos oxigenados en gasolinas, por el contrario, comenzó en los años 70 a continuación de la primera crisis energética (búsqueda de combustibles o componentes alternativos al petróleo) y la eliminación progresiva de aditivos basados en plomo. Los productos oxigenados tenían inicialmente la doble función de mejoradores del índice de octano y expansores del volumen obtenido a partir de fuentes alternativas al petróleo; sin embargo, posteriormente se descubrió que los productos oxigenados tienen también la capacidad de mejorar la calidad de la combustión y, consecuentemente, disminuir las emisiones de descarga de compuestos contaminantes.

Los alcoholes (metanol y etanol) se usaron inicialmente como compuestos oxigenados, y fueron posteriormente sustituidos por éteres como metil-terc-butil-éter (MTBE), etil-terc-butil-éter (ETBE) y metil-terc-amil-éter (TAME).

Gracias a sus propiedades superiores, los MTBE se manifestaron independientemente como el compuesto oxigenado capaz de dominar el mercado; el MTBE de hecho combina unas elevadas propiedades índice de octano con una volatilidad inferior con respecto a los alcoholes, una miscibilidad completa con gasolina, ningún problema de separación de fases en almacenamiento y el sistema de distribución de gasolina y, finalmente, tiene la gran ventaja de ser capaz de ser fácilmente sintetizado partiendo de compuestos que no son normalmente usados en reservas de gasolina como metanol e isobuteno.

El ETBE tiene características muy similares y, en algunos casos, mejores que el MTBE (RPV y solubilidad en agua inferiores), como se muestra en la Tabla I, pero está comprometido por el hecho de que la validez económica de su producción depende del beneficio proporcionado al etanol.

El TAME, por otra parte, no puede ser considerado como un verdadero "mejorador del índice de octano" y su producción se efectúa en detrimento de las isoolefinas de C₅ (2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno) que están ya caracterizadas por las propiedades de un buen índice de octano.

La eterificación del corte de C₅, sin embargo, permite que se mejoren las características generales de la fracción ya que se introduce oxígeno en la mezcla y se reducen el contenido de olefinas y la volatilidad de la mezcla.

Tabla I: propiedades de alquil-éteres

	MTBE	ETBE	TAME
Oxígeno % p	18,2	15,3	15,3
Punto de ebullición °C	55	73	86
densidad, g/cm ³	0,74	0,77	0,77
Solubilidad en H ₂ O, % p	4,3	1,2	1,1
RON, combinación	118	118	111
MON, combinación	101	102	98
RVP, combinación	8	4	1

La eterificación es una reacción de equilibrio exotérmica entre un alcohol primario y una isoolefina (con un enlace doble en un átomo de carbono terciario) que tiene lugar en presencia de un catalizador ácido, en fase gaseosa o líquida, en relación a la presión de funcionamiento. Esta reacción se lleva a cabo industrialmente en fase líquida, a presiones de 1-2 MPa y a temperaturas relativamente bajas (40-70°C) con el fin de favorecer la conversión termodinámica.

Normalmente se usan metanol y etanol como alcoholes primarios, que reaccionan con isobuteno para formar MTBE y ETBE, respectivamente. La relación en moles de alcohol/isobuteno que va a ser usada debe ser tan elevada como sea posible, con el fin de dirigir el equilibrio termodinámico hacia la formación del éter, en las instalaciones industriales para la síntesis de MTBE y ETBE existen de hecho restricciones de funcionamiento, debido al contenido máximo de alcohol en el producto y en la cabeza de las columnas de separación, lo que obliga al uso de relaciones en moles ligeramente mayores que el valor estequiométrico.

Incluso si están disponibles numerosas fuentes para proporcionar corrientes de hidrocarburos que contienen isobuteno, isobutano, n-butano, n-butenos e hidrocarburos de C₅, los más comunes son los derivados de procesos

de deshidrogenación de isoparafinas, unidades de FCC, unidades de craqueo al vapor y a partir de la deshidratación de terc-butanol (a partir de la síntesis de óxido de propileno) o isobutanol a partir de conversiones de combinaciones de CO/H₂ en metanol y alcoholes superiores (principalmente isobutanol).

- 5 Si las corrientes de craqueo al vapor contienen diolefinas además de la monoolefinas deseadas, es conveniente separarlas por medio de un tratamiento de separación típico (por ejemplo, extracciones o hidrogenaciones selectivas). La Tabla II muestra las composiciones estándar de fracciones de hidrocarburos de C₄ típicas procedentes de diferentes fuentes.

10 Tabla II- composiciones típicas de corrientes de C₄ (% en peso)

Producto	Craqueo al vapor	FCC	Deshidrogenación	Deshidratación
Isobuteno	30 - 50	10 – 25	45 - 55	> 90
n-butenos	35 - 60	25 – 50	< 1	< 10
Butanos	4 - 10	30 – 60	45 - 55	< 1

En el caso de corrientes de deshidratación, como consecuencia de la concentración elevada de isobuteno, es adecuado diluir la carga de alimentación con hidrocarburos de C₄-C₇ con el fin de tener un mejor control de la temperatura del reactor.

- 15 En el caso de instalaciones de refinería (corrientes de FCC) no se requiere una conversión elevada de isobuteno (aproximadamente 95%), ya que la corriente efluente de eterificación normalmente es enviada a una instalación de alquilación capaz de convertir todas las olefinas presentes en la corriente; la configuración típica de las instalaciones de refinería por lo tanto es lo más simple posible e incluye dos reactores en serie con una zona de enfriamiento intermedia.

- 25 En el caso de corrientes procedentes de craqueo al vapor o de la deshidrogenación de isobutano, es necesario tener conversiones mayores que 99% con el fin de minimizar el contenido de isobuteno en la corriente de salida. Para instalaciones de craqueo al vapor, de hecho, el isobuteno representa una impureza en el tratamiento posterior de residuos de C₄ (metátesis y polimerización de 1-buteno), mientras que en el caso de corrientes de deshidrogenación, la corriente a la salida de la instalación de eterificación (consistente principalmente en isobutano) es reciclada al reactor de deshidrogenación, en el que el isobuteno, cuando está presente, es transformado en coque con una pérdida consecuente de materia prima y una reducción de la vida del catalizador.

- 30 El procedimiento ahora propuesto está basado en una configuración más compleja de la instalación, centrada en una doble etapa de reacción, que permite una mejora en la conversión del isobuteno presente en las corrientes de hidrocarburos de C₄-C₅.

- 35 El procedimiento, objeto de la presente invención, para la producción de alquil-éteres mediante la eterificación de isobuteno contenido en corrientes de hidrocarburos de C₄-C₅, con alcoholes lineales, en presencia de catalizadores ácidos, comprende las etapas de la reivindicación 1 adjunta.

- 40 En las corrientes de alimentación de hidrocarburos de C₄-C₅, las diolefinas pueden estar también presentes mientras que los hidrocarburos de C₅ saturados y olefínicos pueden estar presentes en diversas cantidades (0,5-10%) dependiendo de la eficacia de la etapa de separación de C₄-C₅; las isoolefinas de C₅ posiblemente presentes pueden estar implicadas en las reacciones de eterificación con la formación de TAME.

- 45 Además, el contenido de isobuteno en la corriente se puede cambiar mediante una dilución con corrientes de hidrocarburos de C₄-C₅.

- El alcohol lineal puede reaccionar no solamente con isobuteno, sino también con olefinas de C₄ y C₅ presentes en el material de carga.

- 50 Se pueden efectuar diversas integraciones en el procedimiento general anteriormente reivindicado, que mejoren adicionalmente los resultados obtenidos, como se especifica a continuación.

- 55 La corriente pesada que contiene el éter deseado separado en la primera zona de destilación es enviada preferentemente a la tercera zona de destilación, que tiene una o más columnas de destilación, en la que una corriente consistente en éter sustancialmente puro se separa de una corriente que contiene la mezcla azeotrópica de alcohol/éter y posiblemente otros compuestos (como dialquil-éter, hidrocarburos de C₅, alcohol terc-butílico, etc.), que se disuelven en dos corrientes de las que una es reciclada a la primera etapa de reacción y la otra se une a la corriente que consiste en éter sustancialmente puro, con el fin de respetar los límites de contenido de alcoholes en el producto.

La corriente ligera que sale de la primera zona de destilación en forma condensada puede ser enviada de forma parcial o total a una sección de lavado con agua.

5 Pueden salir dos corrientes de dicha sección de lavado con agua, una que contiene agua y alcohol lineal, preferentemente enviada a la columna de destilación de la etapa de lavado con agua en dirección descendente de la segunda zona de destilación, y la otra, empobrecida en productos oxigenados, que contienen sustancialmente hidrocarburos de C₄ reciclada, en forma de reflujo, a la primera zona de destilación.

10 La corriente ligera que sale de la segunda zona de destilación en forma condensada puede ser enviada de forma parcial o total a una sección de lavado con agua.

15 Pueden salir dos corrientes de dicha sección de lavado con agua, una que contiene agua y alcohol lineal, preferentemente enviada a la columna de destilación de la etapa de lavado en dirección descendente de la segunda zona de destilación y la otra, empobrecida en productos oxigenados, que contiene sustancialmente hidrocarburos de C₄ reciclada, en forma de reflujo, a la primera zona de destilación.

En la segunda etapa de reacción, se pueden usar al menos dos reactores en serie, entre los cuales puede estar opcionalmente presente un enfriamiento intermedio.

20 Parte de la corriente que sale de la cabeza de la columna de destilación de la etapa de lavado con agua o metanol puede ser alimentada al segundo o último de los reactores en serie en dicha segunda etapa de reacción.

25 Se puede usar una amplia diversidad de catalizadores ácidos para estos fines entre los cuales, por ejemplo, se pueden mencionar ácidos minerales como ácido sulfúrico, BF₃, ácido fosfórico soportado, zeolitas adecuadamente modificadas, heteropoliácidos y resinas polímeras sulfonadas, por ejemplo, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 36, etc. Entre estos catalizadores, se prefiere el uso de resinas sulfonadas macro-reticulares, generalmente copolímeros de estireno y divinilbenceno; las características de estas resinas están ampliamente descritas en la bibliografía (véase, por ejemplo, A. Mitschker, R. Wagner, P.M. Lange, "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals", M. Guisnet ed., Elsevier, Amsterdam (1988), 61).

30 Se puede usar una amplia gama de condiciones de funcionamiento para producir alquil-éteres a partir de isobuteno por medio del objeto de la presente invención.

35 El proceso objeto de la presente invención puede funcionar bajo condiciones discontinuas o continuas, teniendo en cuenta, no obstante, que estas últimas son mucho más ventajosas en la práctica industrial. La configuración del reactor seleccionado se puede seleccionar opcionalmente a partir de reactores de lecho fijo (tubulares y/o adiabáticos), reactores agitados y finalmente reactores de columna que permiten también la separación de los productos.

40 La gamma de condiciones del proceso, que funcionan en fase líquida, incluye una amplia diversidad de condiciones de funcionamiento que se describen a continuación.

45 La presión es preferentemente superatmosférica para mantener los reactivos en fase líquida, generalmente por debajo de 5 MPa, más preferentemente de 0,2 a 2,5 MPa. La temperatura de la reacción varía preferentemente en el intervalo de 30 a 100°C.

Las velocidades espaciales de alimentación de la corriente de alcohol-hidrocarburos son preferentemente inferiores a 30 h⁻¹, más preferentemente de 1 a 15 h⁻¹.

50 El isobuteno es convertido principalmente en la zona de reacción, no obstante parte de los n-butenos, incluso si están en cantidades muy bajas, y también las isoolefinas de C₅, puede ser también eterificada.

55 Para ilustrar la presente invención, la figura 1 muestra un esquema de eterificación en dos etapas típico que puede ser usado para la síntesis de MTBE y ETBE a partir de la deshidrogenación de materiales de carga de craqueo al vapor.

60 La corriente (1) de hidrocarburos que contiene isobuteno es enviada conjuntamente con el alcohol (15) a una primera zona de reacción R1, que puede consistir en uno o más reactores, en los que la isoolefina de C₄ es convertida selectivamente en éter.

El material efluente (3) de la primera etapa de reacción es enviado a una primera columna de separación C1, en la que una corriente (4) que contiene una mezcla azeotrópica de alcohol/hidrocarburos de C₄ es separada de la cabeza, mientras que una corriente (5) que contiene el producto de reacción es separada de la cola.

65 Seguidamente se alimenta la corriente en la cabeza (4), junto con la corriente (16) de reintegración de alcohol a una segunda etapa de reacción R2, que puede consistir en uno o más reactores, en los que se completa la eterificación

de isobuteno.

El material effluente (7) de la segunda etapa de reacción es enviado a una columna C2 desde cuya cola se separa una corriente (9) que contiene éter, parte de los productos de C₄ y parte del alcohol y es enviada a la columna C1 para la recuperación del producto. La corriente en la cabeza (8) que consiste en la mezcla azeotrópica de compuestos de C₄/alcohol, por otra parte, es alimentada a una columna de lavado C3 con agua (11) con el fin de obtener una corriente de hidrocarburos con un contenido muy bajo de productos oxigenados (10) que puede ser usada en operaciones posteriores. La corriente hidro-alcohólica (12) que sale de la cola de la columna C3 es enviada a una columna de destilación C4 desde cuya cola se separa el agua (11), se recicla a la columna C3 y desde cuya cabeza se recupera el alcohol (13) y puede ser añadido alcohol (14) de nueva aportación y ser posteriormente enviado a las dos etapas de reacción (corrientes 15 y 16). En el caso de la síntesis de MTBE, se recupera metanol puro de la cabeza de la columna de C₄, mientras que en el caso de ETBE, se recupera la mezcla azeotrópica de etanol/agua (93:7). Estas dos últimas columnas pueden ser alternativamente sustituidas por un sistema de absorción con sólidos inorgánicos.

El factor limitante de este esquema de proceso es la cantidad de alcohol que puede ser alimentado a las dos etapas de reacción usadas y que determina el rendimiento del proceso, ya que la reacción está limitada por el equilibrio, cuanto mayor sea la cantidad de alcohol usado mayor será la conversión de isobuteno.

En la práctica, sin embargo, la cantidad de alcohol que puede ser usado está sometida a las siguientes restricciones:

- Hay un límite del contenido máximo de alcohol lineal (generalmente 2% en peso) en el éter producido.
- La cantidad máxima de alcohol que puede ser recuperado de la cabeza de las dos columnas de fraccionamiento C1 y C2 (corrientes 4 y 8) está limitada por la composición de la mezcla azeotrópica de alcohol/C₄, indicada en la Tabla III.

Tabla III: Composición azeotrópica a presión atmosférica

	Punto de ebullición, °C	A %	B %
Metanol/C ₄	-2	1,0	99,0
Etanol/C ₄	-1	0,2	99,8
Metanol/MTBE	51	14	86
Etanol/ETBE	66	22	78

- El contenido de alcohol en las corrientes en la cabeza de las dos columnas debe ser mantenido dentro de su composición azeotrópica con los productos de C₄ para evitar que la mezcla azeotrópica de éter/alcohol (Tabla III) se separe también de la cabeza. La presencia de éter en estas corrientes debe ser evitada ya que, en el caso de la corriente 4, no favorece un equilibrio termodinámico en la segunda etapa de reacción, mientras que, en el caso de la corriente de hidrocarburos que sale de la instalación (8), el éter representa un veneno, que no puede ser eliminado como alcohol mediante lavado con agua, para el posterior tratamiento de la corriente (metátesis, polimerización).

Consecuentemente, la cantidad máxima de alcohol que puede ser alimentada a la instalación está proporcionada por la suma de las siguientes contribuciones:

$$\text{Alcohol} = \text{alcohol convertido} + \text{alcohol en el éter} + \text{alcohol en la mezcla azeotrópica de C}_4$$

A pesar de estas restricciones, en el caso de metanol, el equilibrio termodinámico es favorecido hasta un alcance que permite, con una configuración de dos etapas, que se alcancen las conversiones elevadas de isobuteno necesarias (> 99%) para alimentación a partir de craqueo por vapor y deshidrogenación. Por el contrario, en el caso del etanol, el equilibrio menos favorable y la mezcla azeotrópica con menor contenido de productos oxigenados dificulta la conversión y no es posible respetar las especificaciones necesarias para los productos de C₄ salientes.

Por lo tanto, en este caso, es necesario aumentar la concentración de alcohol en las etapas de reacción mediante el uso de soluciones de instalaciones innovadoras capaces de superar las restricciones anteriormente indicadas.

La figura 2 muestra un esquema alternativo posible que prevé la recuperación en la cola de la columna C1 del alcohol en exceso usado en la reacción junto con el éter producido. En este caso, la mezcla (5) de éter/alcohol es seguidamente enviada a una nueva columna de destilación C5 de cuya cola se recupera éter puro, mientras se recupera una corriente que contiene la mezcla azeotrópica de éter-alcohol, que posteriormente es dividida de forma que una parte (19) esté unida con el éter (en una cantidad tal que respete la especificaciones sobre el contenido de alcoholes en el producto) mientras que la parte restante (21) es reciclada a la primera etapa de reacción, en la que la presencia de éter (gracias al contenido elevado de isobuteno en la alimentación inicial) tiene un impacto limitado sobre la conversión.

Este esquema puede ser adicionalmente mejorado por medio de un reciclado parcial (21) y (23) de las corrientes en la cabeza (4) y (8) de las dos columnas de separación, C1 y C2, a las etapas de reacción, como se muestra en la figura 3.

Actuando de esta forma, es posible:

- aumentar la cantidad total de hidrocarburos de C_4 en la reacción y en la columna de separación y, consecuentemente, aumentar también la cantidad de alcohol que puede ser recuperado en las cabezas de las dos columnas;

- aumentar la relación en moles de alcohol/isobuteno en las dos etapas de reacción (el equilibrio de la reacción es desplazado hacia el producto) ya que un aumento en el contenido de alcohol se corresponde con una disminución en la concentración de isobuteno como resultado de la dilución;

- mejorar la conversión total de isobuteno en la primera etapa de reacción, ya que el isobuteno está presente todavía en la corriente 21, que por tanto pasa varias veces a través de los lechos catalíticos.

Alternativamente, solo puede ser usada una parte de la corriente de hidrocarburos sin isobuteno (antes o después de lavar con agua) para diluir (19) y (20), las dos cargas en las etapas de reacción, como se muestra en la figura 4.

Se puede obtener una mejora adicional en la conversión usando el esquema mostrado en la figura 5, que incluye dos secciones de lavado C6 y C7. En este caso, se lleva a cabo un lavado con agua, en una etapa única, de las dos corrientes (25) y (27), que representan los reflujo de las dos columnas de separación, con el fin de separar la mayor parte del alcohol presente en la corriente. El uso de un reflujo (corrientes (23) y (29)) que está empobrecido en productos oxigenados, permite que se recupere una cantidad mayor de alcohol en la cabeza y, por lo tanto, usar relaciones en moles de alcohol/isobuteno incluso mayores en las dos etapas de reacción. Las corrientes hidroalcohólicas obtenidas después de los dos lavados (22) y (26) son añadidas a la corriente (12) procedente de la columna C3 de lavado y enviadas a una columna C4 para la recuperación del alcohol.

La figura 6 muestra un esquema ligeramente diferente. En este caso, los vapores (49) y (8) que se desarrollan a partir del primer plato de las columnas C1 y C2, son condensadas mediante la adición directa de agua (inactivación), con el fin de obtener nuevas corrientes (23) y (27) que tienen un contenido inferior de alcohol, para ser usados en un tratamiento posterior, corrientes (6) y (30), o como corrientes de reflujo (25) y (29) en las columnas C1 y C2.

Finalmente, las figuras 7 y 8 muestran una configuración adicional de la instalación caracterizada porque usa en la segunda etapa de reacción al menos dos reactores en serie R3 y R4 (posiblemente con un enfriamiento intermedio) y añade al menos un nuevo compuesto oxigenado reactivo (agua y/o metanol). Actuando de esta forma, se puede alcanzar más fácilmente la conversión de isobuteno necesaria ya que, además de la síntesis de ETBE, el isobuteno está implicado en una nueva reacción, lejos del equilibrio termodinámico.

En la figura 7, una parte alícuota (17) de la corriente azeotrópica de etanol/agua (13), obtenida a partir de la cabeza de la columna C4 de recuperación de alcohol, es alimentada al reactor R4. De este modo, en la adición para la formación de ETBE, hay también la reacción con agua del isobuteno residual para formar TBA.

La figura 8 muestra la alimentación de metanol (17) al reactor R4, con el fin de formar MTBE además de ETBE.

Para los dos esquemas mostrados en las figuras 7 y 8, la concentración de isobuteno en la corriente (18) es tan baja que la formación del compuesto nuevo (TBA y/o MTBE) en R4 no altera significativamente la pureza del éter producido (5).

El siguiente ejemplo se proporciona para ilustrar la presente invención de forma más clara, debiendo entenderse que la invención no está limitada a este ejemplo.

Ejemplo 1

Una corriente de craqueo por vapor, que tiene la composición mostrada en la Tabla IV, es eterificada en el ejemplo.

Tabla IV: composición de la carga de alimentación de hidrocarburos

	Kg/h	% en peso
Butadieno	0,8	0,2
Butanos	27,5	9,8
Isobuteno	100	30,0
n-butenos	199,3	59,8
Hidrocarburos de C ₆	0,7	0,2

- 5 Se puede obtener una conversión muy elevada de isobuteno aplicando el esquema mostrado en la figura 2 (mayor que 99%) junto con un producto en la especificación (2% en peso) en lo que se refiere al contenido de etanol.
- Un 20% de la corriente (17) que contiene la mezcla azeotrópica de éter/alcohol obtenida en la columna de separación 5, debe ser reciclada a la primera sección de reacción, con el fin de obtener este resultado.
- 10 Con este esquema, es posible por lo tanto usar relaciones en moles efectivas de etanol/isobuteno en las dos etapas de reacción (1,12 y 2,4, respectivamente) que son mayores que las normalmente usadas:
- en la síntesis de ETBE, por ejemplo, en la que con un esquema tradicional como el que se muestra en la patente de EE.UU. 6.369.280, se usa una relación en moles de etanol/isobuteno de 0,97, que permite que se obtengan conversiones de isobuteno de 95%;
- 15
- sin embargo, en la síntesis de MTBE es suficiente una relación en moles de metanol/isobuteno de 1,1 para obtener conversiones análogas de isobuteno, como se muestra en la patente de EE.UU. 4.503.265.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de alquil-éteres mediante la eterificación de isobuteno, contenido en corrientes de hidrocarburos de C₄-C₅, con un alcohol lineal, en presencia de catalizadores ácidos, que comprende las siguientes etapas esenciales:
 - a) alimentar el isobuteno contenido en los cortes de hidrocarburos de C₄-C₅, junto con una o más corrientes que contienen alcohol lineal, a una primera etapa de reacción;
 - b) enviar la corriente que sale de la primera etapa de reacción a una primera zona de destilación que separa una corriente ligera de una corriente pesada que contiene éter deseado;
 - c) alimentar la corriente ligera separada en la primera zona de destilación junto con una o más corrientes que contienen alcohol lineal, a una segunda etapa de reacción;
 - d) enviar la corriente que sale de la segunda etapa de reacción a una segunda zona de destilación que separa una corriente ligera de una corriente pesada que contiene éter, hidrocarburos de C₄ y alcohol que es reciclada a la primera zona de destilación;
 - e) enviar la corriente ligera en la segunda zona de destilación a una sección de recuperación del alcohol lineal contenido en la misma;
 - f) reciclar el alcohol lineal recuperado en la sección de recuperación a al menos una de las dos etapas de reacción;
- en el que la corriente ligera separada en la primera zona de destilación está en forma condensada y en el que parte de la corriente condensada ligera separada en la primera zona de destilación es reciclada a la primera etapa de reacción y
 - en el que la corriente ligera separada en la segunda zona de destilación está en forma condensada y en el que parte de la corriente condensada ligera separada en la segunda zona de destilación es reciclada a la primera y/o la segunda etapa de reacción y en el que la sección de recuperación del alcohol lineal consiste en una etapa de lavado con agua efectuada alimentando la corriente ligera separada en la segunda zona de destilación a una columna de lavado con agua de cuya cabeza se obtiene una corriente de hidrocarburos con un contenido bajo de productos oxigenados, que es parcialmente reciclada a la primera y/o segunda etapa de reacción, y de cuya cola se obtiene una corriente hidro-alcohólica, que es enviada a una columna de destilación de cuya cabeza se recupera el alcohol lineal, y
 - en el que el alcohol lineal selecciona entre metanol y etanol.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente pesada que contiene el éter deseado, separada en la primera zona de destilación, es enviada a una tercera zona de destilación en la que se separa una corriente, que consiste en éter sustancialmente puro de una corriente que contiene la mezcla azeotrópica de éter/alcohol, que se divide en dos corrientes, una de las cuales es reciclada a la primera etapa de reacción y la segunda se mezcla con la corriente que consiste en el éter sustancialmente puro.
3. El proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente condensada ligera que sale de la primera zona de destilación es enviada de forma total o parcial a una sección de lavado con agua.
4. El proceso según la reivindicación 3, en el que salen dos corrientes de la sección de lavado con agua, una que contiene agua y alcohol lineal es enviada a la columna de destilación de la etapa de lavado con agua, en dirección descendente de la segunda zona de destilación, la otra que contiene sustancialmente hidrocarburos de C₄ es reciclada de forma total o parcial, en forma de reflujo, a la primera zona de destilación.
5. El proceso según la reivindicación 1, en el que en la segunda etapa de reacción se usan al menos dos reactores en serie, entre los cuales está opcionalmente presente un sistema de enfriamiento intermedio.
6. El proceso según la reivindicación 5, en el que parte de la corriente que sale de la cabeza de la columna de destilación de la etapa de lavado con agua es alimentada al segundo o al último de los reactores en serie.
7. El proceso según la reivindicación 5, en el que es alimentado metanol al segundo o al último de los reactores en serie.
8. El proceso según la reivindicación 1, en el que la reacción de eterificación se lleva a cabo en reactores tubulares y/o adiabáticos.
9. El proceso según la reivindicación 1, en el que la reacción de eterificación se lleva a cabo a una temperatura que

varía en el intervalo de 30 a 100°C, a una presión inferior a 5 MPa y una velocidad espacial de alimentación inferior a 30 h⁻¹.

- 5 10. El proceso según la reivindicación 9, en el que las velocidades espaciales de alimentación varían en un intervalo de 1 a 15 h⁻¹.
11. El proceso según la reivindicación 1, en el que otras olefinas de C₄ y C₅ presentes en el material de carga reaccionan también con el alcohol lineal.
- 10 12. El proceso según la reivindicación 1, en el que el contenido de isobuteno en el material de carga es modificado mediante dilución con corrientes de C₄-C₇.
13. El proceso según la reivindicación 1, en el que los catalizadores ácidos se seleccionan entre resinas polímeras sulfonadas como Amberlyst 15, Amberlyst 35 and Amberlyst 36.

Fig.1

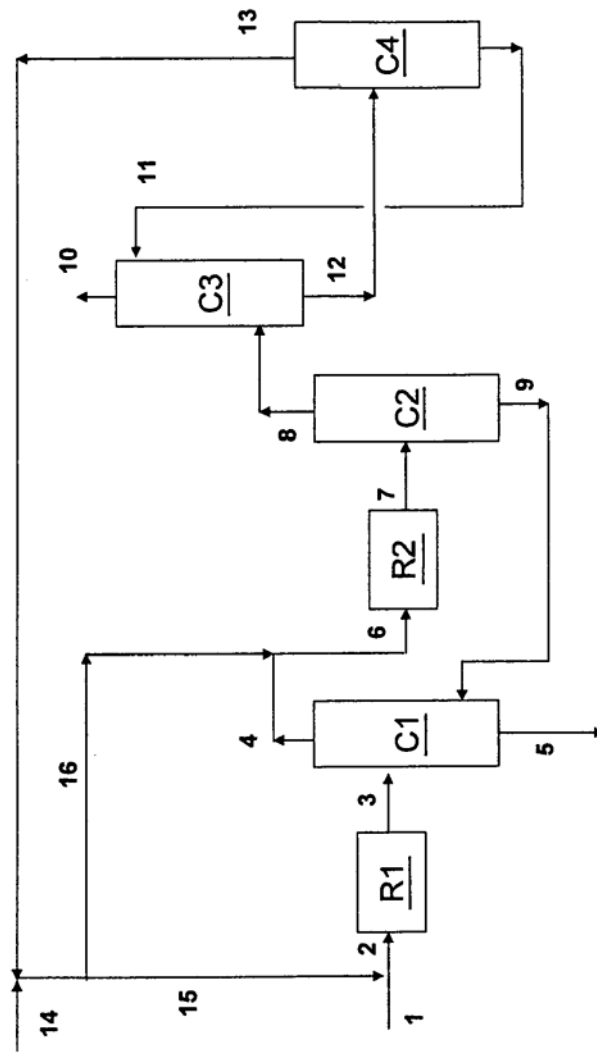


Fig.2

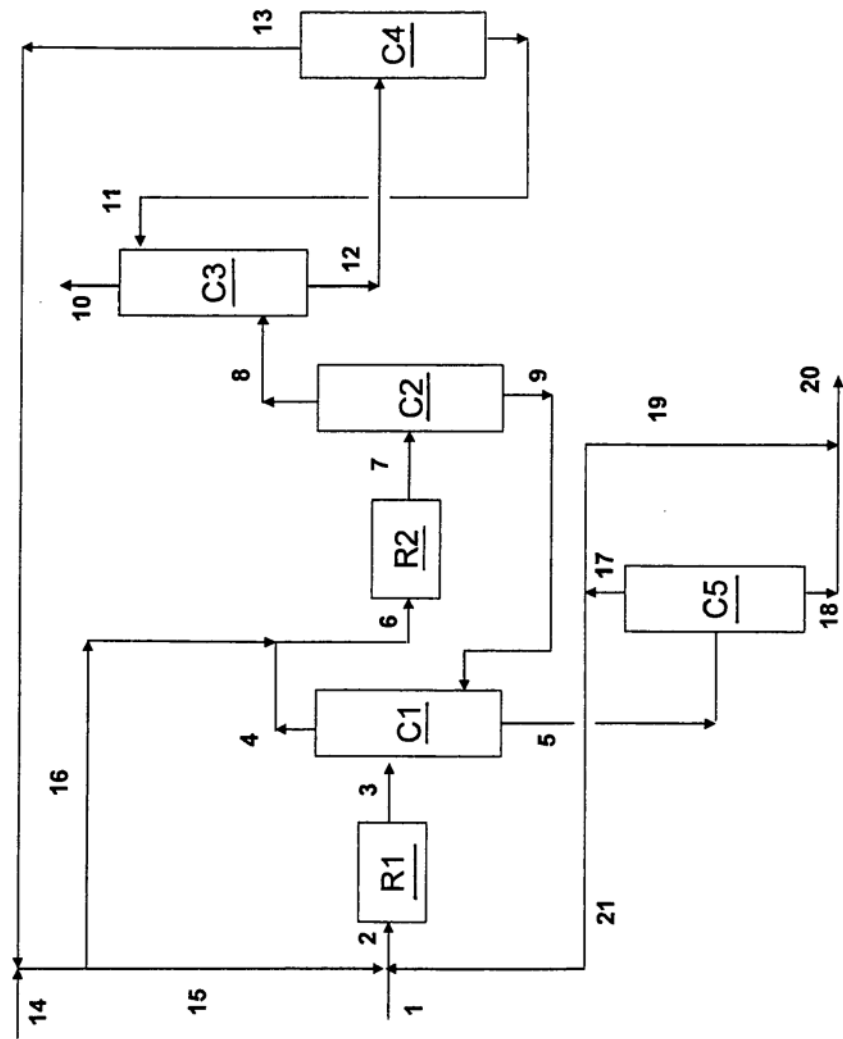


Fig.3

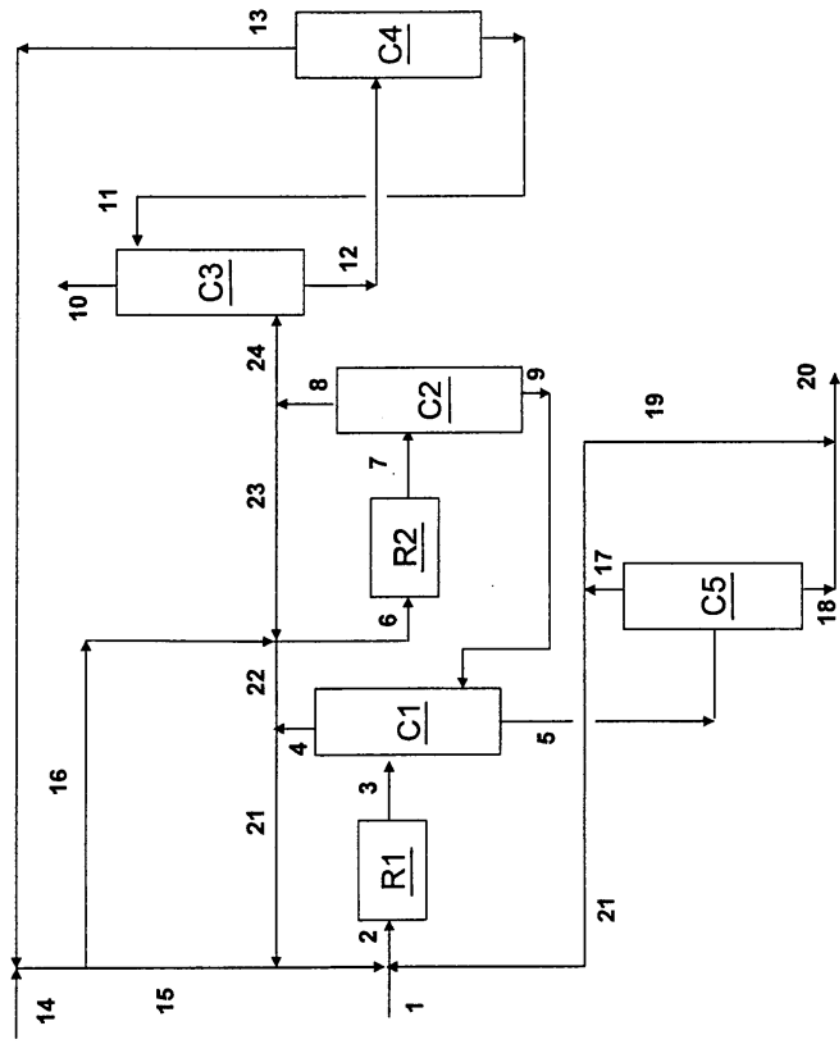


Fig.4

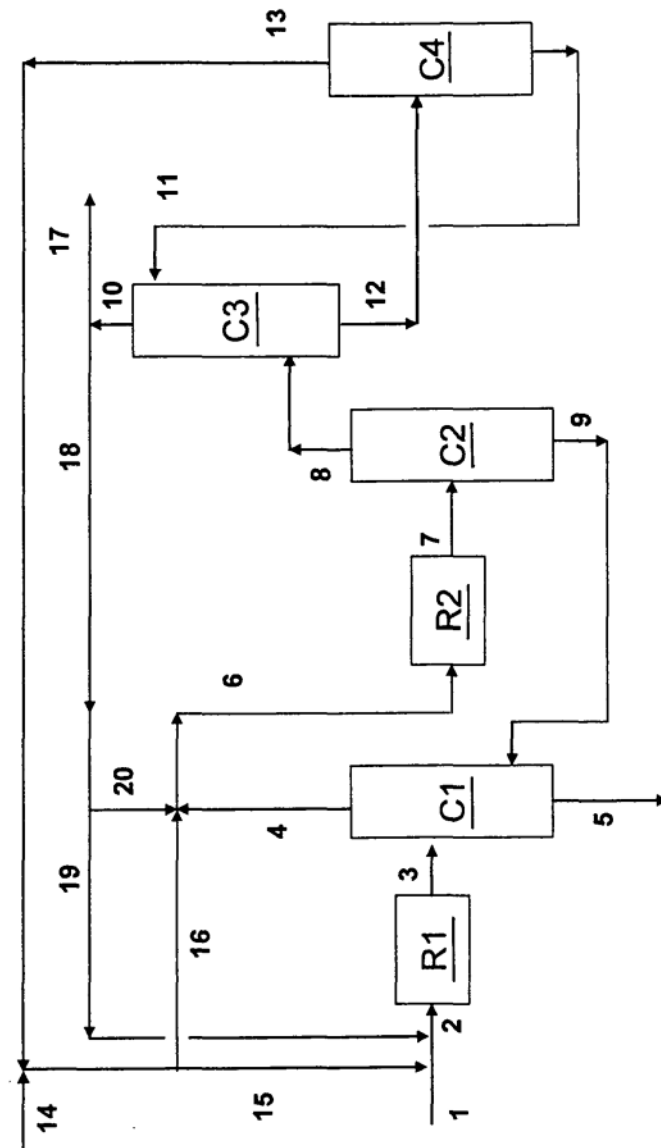


Fig.5

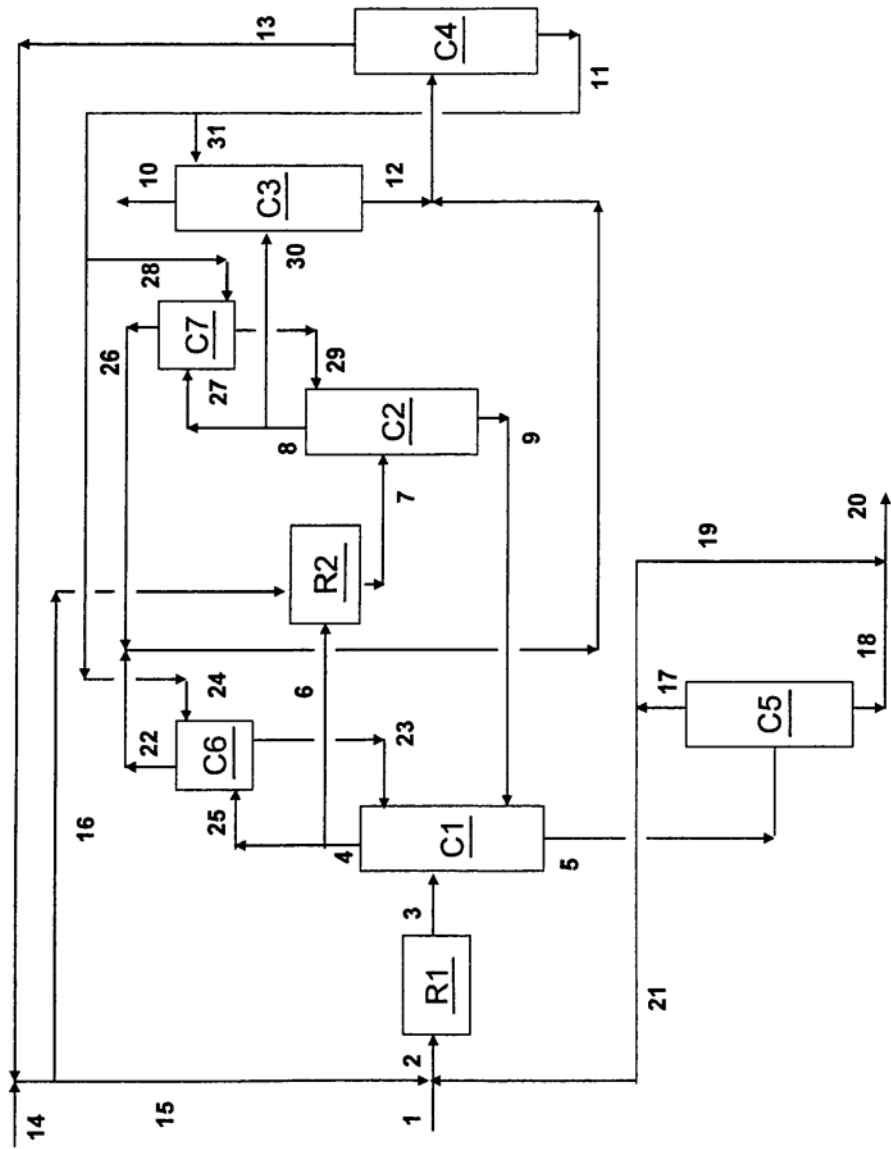


Fig.6

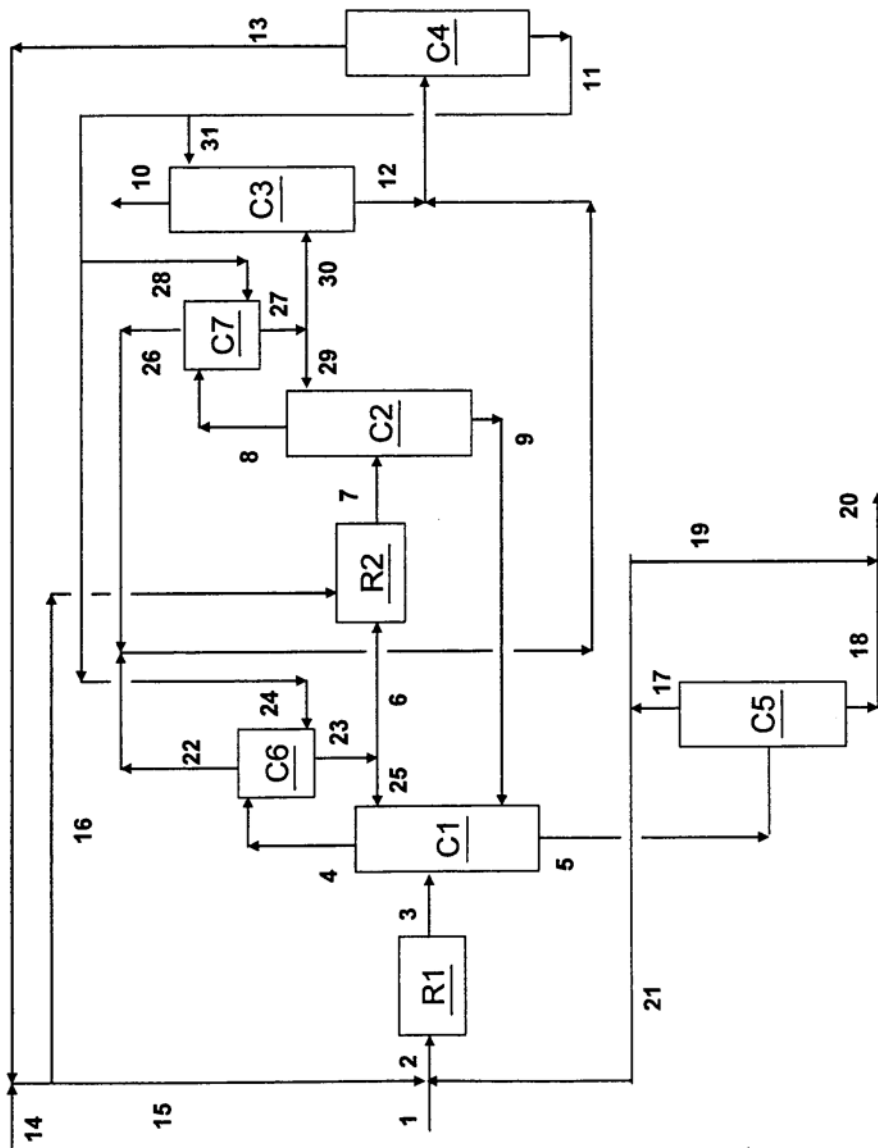


Fig.7

