

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902089697A1

Publication Date

20140405

Applicant

SAIPEM S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI ISOBUTENE AD ELEVATA
PUREZZA ATTRAVERSO IL CRACKING DI MTBE O ETBE E PROCEDIMENTO
INTEGRATO PER LA PRODUZIONE DEL RELATIVO ETERE

“PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI ISOBUTENE AD ELEVATA PUREZZA ATTRAVERSO IL CRACKING DI MTBE O ETBE E PROCEDIMENTO INTEGRATO PER LA PRODUZIONE DEL RELATIVO ETERE”

5

La presente domanda riguarda un procedimento per la produzione di isobutene ad elevata purezza attraverso il cracking di MTBE (metil-ter butil etere) o di ETBE (etil-ter butil etere) ed un procedimento integrato per la produzione del relativo etere (MTBE oppure ETBE).

10

Il procedimento di produzione dell'isobutene è una reazione endotermica di cracking tipicamente di MTBE commerciale, cioè con un grado di purezza di norma superiore al 98 % in peso (come da specifica di vendita).

15

La reazione avviene in presenza di un catalizzatore estremamente selettivo, privo di problemi di corrosione che dovrebbe avere un ciclo di vita abbastanza lungo senza dare dei problemi di tossicità all'ambiente.

Il catalizzatore deve essere acido e attivo: l'attività garantisce una elevata conversione dell'MTBE per step di reazione mentre l'acidità limita le reazioni secondarie e la formazione di sottoprodotti.

20

La reazione di cracking avviene in fase vapore in un reattore tubolare in cui il catalizzatore viene posto lato tubi, con una conversione dell'MTBE superiore all'80% lavorando ad una temperatura compresa fra 100 e 300°C usando come mezzo scaldante vapore ad adeguata pressione o olio diatermico.

25

L'impianto di produzione dell'isobutene da cracking di composti ossigenati è generalmente suddiviso in tre sezioni: una di reazione, una di recupero e purificazione dell'isobutene e una di recupero del metanolo e sua eventuale purificazione .

30

Successivamente l'isobutene viene usato in impianti per la produzione di gomme o per la produzione di chemicals.

Generalmente lo schema di produzione è costituito sequenzialmente da reattore, frazionamento e colonna di lavaggio.

Dagli schemi di produzione di isobutene dell'arte nota restano di difficile esecuzione:

- la separazione degli azeotropi (MTBE-metanolo; MTBE-TBA; etc.) tra i prodotti che si formano durante la reazione e la fase di separazione e di lavaggio successive;
- la produzione di metanolo con un elevato grado di purezza (esistono infatti due schemi di produzione di metanolo uno con purezza del 95 % adatto a produrre MTBE e l'altro, definito commercialmente Grade A, che è adatto alla vendita, con purezza del 99,85 %);
- il controllo della generazione di reazioni secondarie e quindi della produzione di sottoprodotti.

Si è ora trovato che è possibile eliminare o ridurre sostanzialmente gli svantaggi dell'arte nota sopra enunciati mediante una soluzione che prevede di invertire la colonna di lavaggio con la colonna di frazionamento, ponendo quindi la colonna di lavaggio prima della colonna di frazionamento, evitando in tal modo di dover lavorare in presenza di azeotropi di difficile separazione.

Tutto il metanolo (oppure l'etanolo nel caso di ETBE) e l'acqua vengono recuperati durante il lavaggio diventando in questo modo più semplice il recupero dell'MTBE (o dell'ETBE) inconvertito.

In particolare nel caso di MTBE, per controllare la formazione di sottoprodotti, soprattutto DME, viene riciclato al reattore un side stream presente nel caso del metanolo Grade A o l'acqua recuperata dalle condense prodotte in impianto .

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per la produzione di isobutene ad elevata purezza a partire da una corrente contenente prevalentemente MTBE (Metil-Ter Butil Etere) o ETBE (Etil-Ter Butil Etere) comprende essenzialmente in sequenza le seguenti zone:

- una zona di frazionamento per ottenere una corrente di MTBE o di ETBE ad elevata purezza;

- una zona di cracking di detta corrente di MTBE o di ETBE per ottenere una corrente uscente contenente prevalentemente isobutene e l'alcool relativo, metanolo oppure etanolo;
- una zona di lavaggio con acqua della corrente uscente dalla zona di cracking per il recupero dell'alcool relativo per ottenere una corrente contenente isobutene, l'etere alimentato e composti leggeri e una corrente sostanzialmente di acqua e alcool relativo, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa dall'alcool relativo;
- una zona di frazionamento della corrente contenente isobutene, l'etere alimentato e composti leggeri per separare una corrente di isobutene ad alta purezza.

In particolare il procedimento, nel caso parta da una corrente contenente prevalentemente MTBE, comprende essenzialmente in sequenza le seguenti zone:

- una zona di frazionamento per ottenere una corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso,
- una zona di cracking di detta corrente di MTBE per ottenere una corrente uscente contenente prevalentemente metanolo e isobutene,
- una zona di lavaggio con acqua della corrente uscente dalla zona di cracking per il recupero del metanolo per ottenere una corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri e una corrente sostanzialmente di acqua e metanolo con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa dal metanolo;
- una zona di frazionamento della corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri per separare una corrente di isobutene ad alta purezza.

Detto procedimento per la produzione di isobutene a partire da MTBE

comprende preferibilmente i seguenti stadi:

- alimentare una corrente contenente MTBE ad una o più colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, separando una corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, una corrente di MTBE a purezza superiore al 98 % in peso ed una corrente contenente MTBE e composti più pesanti dell'MTBE;
- alimentare la corrente di MTBE a purezza superiore al 98 % in peso ad uno o più reattori di cracking ottenendo una corrente uscente costituita da prodotti di cracking e reagenti non convertiti;
- alimentare la corrente uscente costituita da prodotti di cracking e reagenti non convertiti ad una colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri, di fondo una corrente contenente prevalentemente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio, dal metanolo;
- alimentare la corrente separata dalla testa della colonna di lavaggio ad una colonna di frazionamento per la separazione dell'isobutene dall'MTBE ottenendo di testa una corrente contenente isobutene e composti leggeri, di fondo una corrente contenente MTBE e composti più pesanti;
- alimentare la corrente separata dalla testa della colonna di frazionamento contenente isobutene e composti leggeri ad un'altra colonna di frazionamento per la purificazione dell'isobutene ottenendo di testa una corrente contenente composti leggeri e di fondo una corrente di isobutene ad alta purezza.

La corrente di fondo della colonna di lavaggio contenente metanolo e acqua può essere inviata ad una unica colonna di frazionamento separando di testa una corrente contenente metanolo ed eteri, di fondo acqua riciclata alla colonna di lavaggio oppure ad una prima colonna di frazionamento separando di testa miscele alto ottaniche (HOM),

costituite sostanzialmente da alcoli ed eteri, e di fondo una corrente di acqua e metanolo, che viene inviata ad una seconda colonna di frazionamento, separando di testa una corrente di metanolo ad alta purezza, Grade A, di fondo l'acqua riciclata alla colonna di lavaggio.

5 Dalla eventuale seconda colonna di frazionamento della corrente di acqua e metanolo può essere anche prelevata lateralmente una corrente riciclata al reattore o ai reattori di cracking.

La corrente di fondo contenente MTBE della colonna di frazionamento per separare l'isobutene dall'MTBE può essere preferibilmente riciclata
10 alla colonna o alle colonne di frazionamento per purificare l'MTBE.

La colonna di frazionamento per la purificazione dell'MTBE può operare a pressione compresa fra 1 e 12 bar_g, preferibilmente fra 4 e 8 bar_g.

Il reattore o i reattori di cracking possono operare a temperatura
15 compresa fra 100 e 300°C, preferibilmente fra 150 e 240 °C, e a pressione compresa fra 1 e 10 bar_g, preferibilmente fra 3 e 6 bar_g.

Il reattore o i reattori di cracking possono operare con una grande
varietà di catalizzatori acidi scelti fra resine a scambio ionico, zeoliti
opportunamente modificate, catalizzatori a base di allumina silicizzata,
20 boraliti, zeoliti e silice opportunamente modificata. Tra questi catalizzatori l'impiego di silice modificata con l'aggiunta di allumina in quantità compresa fra lo 0,1 ed il 3 % in peso (EP-524679) è da preferirsi.

La colonna di lavaggio della corrente uscente dal reattore o dai reattori
25 di cracking può operare a temperatura compresa fra 20 e 100°C, preferibilmente fra 30 e 50 °C, e a pressione compresa fra 2 e 15 bar_g, preferibilmente fra 6 e 9 bar_g.

La colonna di frazionamento per la separazione dell'isobutene
dall'MTBE può operare a pressione di testa compresa fra 2 e 10 bar_g,
30 preferibilmente fra 4 e 6 bar_g.

La colonna di frazionamento per la purificazione dell'isobutene può

operare a pressione di testa compresa fra 2 e 15 bar_g, preferibilmente fra 6 e 9 bar_g.

La/le colonne di frazionamento della corrente contenente prevalentemente metanolo e acqua proveniente dal fondo della colonna di lavaggio possono operare a pressione di testa compresa fra la
5 pressione atmosferica e 10 bar_g, preferibilmente fra 0.1 e 5 bar_g.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è il procedimento integrato per la produzione di MTBE o ETBE e di isobutene ad elevata purezza.

10 Il procedimento integrato per la produzione di MTBE o di ETBE e di isobutene ad elevata purezza, a partire da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄, comprende essenzialmente le seguenti zone, sopra già descritte per la produzione di isobutene:

- 15 • una zona di frazionamento per ottenere una corrente di MTBE o di ETBE ad elevata purezza;
- una zona di cracking di detta corrente di MTBE o di ETBE per ottenere una corrente uscente contenente prevalentemente isobutene e l'alcool relativo, metanolo oppure etanolo;
- 20 • una zona di lavaggio con acqua della corrente uscente dalla zona di cracking per il recupero dell'alcool relativo per ottenere una corrente contenente isobutene, l'etere alimentato e composti leggeri e una corrente sostanzialmente di acqua e alcool relativo, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa dall'alcool
25 relativo;
- una zona di frazionamento della corrente contenente isobutene, etere alimentato e composti leggeri per separare una corrente di isobutene ad alta purezza;

integrate dalle seguenti zone:

- 30 • una zona di eterificazione alimentata da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄ e alcool relativo per ottenere la

corrente contenente l'etere ottenuto, idrocarburi C₄ e alcool relativo da alimentare alla stessa zona di frazionamento per ottenere la corrente di MTBE o di ETBE ad elevata purezza;

- una eventuale zona aggiuntiva di eterificazione con pertinente sezione di frazionamento, per separare una corrente contenente idrocarburi C₄ e alcool relativo e una corrente contenente l'etere ottenuto, idrocarburi C₄ e alcool relativo da alimentare alla prima sezione di frazionamento;

- una zona di lavaggio con acqua di detta corrente contenente idrocarburi C₄ e alcool relativo, proveniente dalla zona di frazionamento per ottenere la corrente di etere ad elevata purezza, MTBE o ETBE, oppure dalla sezione di frazionamento della eventuale zona aggiuntiva di eterificazione, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa,

essendo detta pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio la stessa pertinente sezione di frazionamento della zona di lavaggio della corrente uscente dalla zona di cracking per separare la corrente contenente isobutene.

In particolare il procedimento integrato per la produzione di MTBE e di isobutene ad elevata purezza, a partire da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄, comprende essenzialmente le seguenti zone, sopra già descritte per la produzione di isobutene:

- una zona di frazionamento per ottenere una corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso;
- una zona di cracking di detta corrente di MTBE per ottenere una corrente uscente contenente prevalentemente metanolo e isobutene;
- una zona di lavaggio con acqua della corrente uscente dalla zona di cracking per il recupero del metanolo per ottenere una corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri e una corrente sostanzialmente di acqua e metanolo, con pertinente sezione di

frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa dal metanolo;

- una zona di frazionamento della corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri per separare una corrente di isobutene ad alta purezza.

5 integrate dalle seguenti zone:

- una zona di eterificazione alimentata da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄ e metanolo per ottenere una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla stessa zona di frazionamento per ottenere la corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso;

- una eventuale zona aggiuntiva di eterificazione con pertinente sezione di frazionamento, per separare una corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo e una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla prima sezione di frazionamento;

- una zona di lavaggio con acqua di detta corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo, proveniente dalla zona di frazionamento per ottenere la corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso oppure dall'eventuale sezione di frazionamento della eventuale zona aggiuntiva di eterificazione, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa,

25 essendo detta pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio la stessa pertinente sezione di frazionamento della zona di lavaggio della corrente uscente dalla zona di cracking per separare la corrente contenente isobutene.

30 Detto procedimento integrato per la produzione di MTBE comprende preferibilmente essenzialmente i seguenti stadi sopra già descritti per la produzione di isobutene:

- alimentare una corrente contenente MTBE ad una o più colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, separando una corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, una corrente di MTBE a purezza superiore al 98 % in peso ed una corrente contenente MTBE e composti più pesanti dell'MTBE;
5
 - alimentare la corrente di MTBE a purezza superiore al 98 % in peso ad uno o più reattori di cracking ottenendo una corrente uscente costituita da prodotti di cracking e reagenti non convertiti;
 - alimentare detta corrente uscente costituita da prodotti di cracking e reagenti non convertiti ad una colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri, di fondo una corrente contenente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio, dal metanolo;
10
 - alimentare la corrente separata dalla testa della colonna di lavaggio ad una colonna di frazionamento per la separazione dell'isobutene dall'MTBE ottenendo di testa una corrente contenente isobutene e composti leggeri, di fondo una corrente contenente MTBE e composti più pesanti;
15
 - alimentare la corrente separata dalla testa della colonna di frazionamento contenente isobutene e composti leggeri ad un'altra colonna di frazionamento per la purificazione dell'isobutene ottenendo di testa una corrente contenente composti leggeri e di fondo una corrente di isobutene ad alta purezza,
20
- integrati, nel caso di un'unica zona di eterificazione, dai seguenti stadi:
- alimentare la corrente contenente prevalentemente idrocarburi C₄ e il metanolo ad uno o più reattori di eterificazione ottenendo una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla stessa o alle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;
25
 - alimentare la corrente contenente prevalentemente idrocarburi C₄ e il metanolo ad uno o più reattori di eterificazione ottenendo una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla stessa o alle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;
30

- alimentare la corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, fra i quali gli idrocarburi C₄, separata nella stessa o nelle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, ad una ulteriore colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente di idrocarburi C₄, di fondo una corrente contenente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio, dal metanolo,

5

essendo la o le colonne di frazionamento per separare l'acqua dal metanolo la stessa o le stesse colonne di frazionamento cui viene inviata la corrente di fondo della colonna di lavaggio della corrente uscente dal reattore di cracking,

10

oppure integrati, nel caso di due zone di eterificazione, dai seguenti stadi:

15

- alimentare la corrente contenente prevalentemente idrocarburi C₄ e il metanolo ad uno o più reattori di eterificazione ottenendo una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla stessa o alle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;

20

- alimentare la corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, fra i quali idrocarburi C₄, separata nella stessa o nelle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, ad un altro o ad altri reattori di eterificazione ottenendo una ulteriore corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo;

25

- alimentare l'ulteriore corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo ad una altra colonna di frazionamento ottenendo di testa una corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo e di fondo una corrente contenente MTBE che viene riciclata alla colonna di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;

30

- alimentare la corrente di testa contenente idrocarburi C₄ e metanolo ad una ulteriore colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente di idrocarburi C₄, di fondo una

corrente contenente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio, dal metanolo,

5 essendo la o le colonne di frazionamento per separare l'acqua dal metanolo la stessa o le stesse colonne di frazionamento cui viene inviata la corrente di fondo della colonna di lavaggio della corrente uscente dal reattore di cracking.

10 Lo stadio di purificazione dell'MTBE sia nel caso di una zona di eterificazione sia nel caso di due zone di eterificazione viene preferibilmente effettuato in una sola colonna di frazionamento.

15 Il reattore o i reattori di eterificazione possono operare con una grande varietà di catalizzatori acidi scelti fra acidi minerali (es acido solforico, BF_3 , acido fosforico supportato), zeoliti opportunamente modificate, eteropoliacidi e resine polimeriche solfonate ad es Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 36, etc. Tra questi catalizzatori l'impiego di resine solfonate macroreticolari, generalmente copolimeri di stirene e divinilbenzene è preferito. Le caratteristiche di tali resine sono ampiamente descritte in letteratura (vedere ad es A.Mitschker, R. Wagner, P.M.Lange, "Heterogeneous Catalysis nad fine Chemicals", M. Guisnet ed, Elsevier, Amsterdam (1988)).

La reazione può essere condotta in reattori tubolari o adiabatici sia in fase vapore che in fase liquida, essendo la fase liquida preferibile.

25 Le condizioni operative preferite per operare in fase liquida sono: una temperatura compresa fra 20 e 150°C, preferibilmente fra 30 e 100 °C, e a pressione al di sotto dei 50 bar_g, preferibilmente fra 2 e 25 bar_g .

L'ulteriore colonna di lavaggio della corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo può operare a temperatura compresa fra 20 e 100°C, preferibilmente fra 30 e 50 °C, e a pressione compresa fra 2 e 30 bar_g , preferibilmente fra 10 e 15 bar_g.

30 Gli insegnamenti forniti nella descrizione per l'MTBE possono essere facilmente applicati per un esperto del campo anche all'ETBE.

Vengono ora fornite alcune realizzazioni preferite dell'invenzione con l'ausilio delle figure 1-4 allegate che non devono essere considerate una limitazione della portata dell'invenzione stessa.

In fig. 1 viene mostrato uno schema per la produzione di isobutene ad alta purezza.

Una corrente (1) contenente in prevalenza MTBE viene alimentata ad una colonna di frazionamento (C-1) per la purificazione dell'MTBE dalla quale si separa di testa una corrente (2) contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, lateralmente una corrente (3) di MTBE ad una purezza superiore al 98 % in peso, di fondo una corrente (4) contenente MTBE e composti più pesanti dell'MTBE.

La corrente (3) di MTBE ad una purezza superiore al 98 % viene inviata ad un reattore di cracking (R-1) da cui esce una corrente (5) contenente i prodotti di cracking ed i reagenti non reagiti, la quale viene alimentata ad una colonna di lavaggio (C-2) con acqua da cui si separa di testa una corrente (6) contenente isobutene, MTBE e composti leggeri, di fondo una corrente (7) contenente prevalentemente metanolo e acqua, che viene inviata ad una colonna di frazionamento (C-3) per la separazione del metanolo dall'acqua, ottenendo di testa una corrente (8) contenente metanolo e di fondo una corrente (9) contenente acqua che viene riciclata alla colonna di lavaggio (C-2).

La corrente (6) contenente isobutene, MTBE e composti leggeri viene inviata ad una colonna di frazionamento (C-4) per la separazione dell'isobutene dall'MTBE ottenendo di testa una corrente (10) contenente isobutene e composti leggeri, che a sua volta viene inviata ad una colonna di frazionamento (C-5) per la purificazione dell'isobutene, di fondo una corrente (11) contenente MTBE non convertito.

Dalla colonna di frazionamento (C-5) si separa di testa una corrente (12) contenente composti leggeri e di fondo una corrente (13) di isobutene ad alta purezza.

La corrente (11) contenente MTBE può eventualmente essere riciclata alla colonna di frazionamento (C-1).

Le correnti (2) e (4) contenenti MTBE e rispettivamente composti più leggeri dell'MTBE e composti più pesanti dell'MTBE, fra cui il diisobutene, possono essere eventualmente riunite (chiamate HOM (High octane mixture)) ed inviate a pool benzina. La corrente (8) contenente metanolo uscente dalla colonna di frazionamento (C-3) ha una percentuale di MTBE tale da poter essere utilizzato per la produzione dell'MTBE.

In fig. 2 viene mostrato uno schema per la produzione dell'isobutene ad alta purezza sostanzialmente analogo a quello di fig. 1 eccetto per la corrente (7) contenente metanolo e acqua che prima di essere alimentata alla colonna di frazionamento (C-3) per la separazione del metanolo dall'acqua viene alimentata ad una colonna di frazionamento (C-6) separando di testa una corrente (14) contenente miscele alto ottaniche (HOM)(High octane mixtures) essenzialmente costituite da alcoli ed eteri e di fondo (15) una corrente di acqua e metanolo alimentata alla detta colonna di frazionamento (C-3).

La corrente (8) contenente metanolo (Grade A) ottenuta è ad una purezza più elevata di quella ottenuta in fig. 1.

Eventualmente potrebbe essere dalla colonna di frazionamento (C-3) prelevata lateralmente una corrente (16) contenente metanolo, acqua ed altri ossigenati prodotti nella reazione di cracking che può essere riciclata al reattore di cracking (R-1) o può essere riunita alle correnti (2) e/o (4).

In fig. 3 viene rappresentato uno schema di procedimento integrato per la produzione di MTBE e di isobutene ad alta purezza avente una zona di eterificazione.

Una corrente (22), costituita essenzialmente da metanolo (20) e da un taglio C₄ (21), viene inviata ad un primo reattore di eterificazione tubolare (R-T1) ed il prodotto uscente (23) ad un secondo reattore di eterificazione adiabatico (R-A1) ottenendo una corrente (1) contenente prevalentemente MTBE che viene alimentata alla colonna di

frazionamento (C-1), la stessa colonna (C-1) dello schema di fig. 1 oppure dello schema di fig. 2.

La corrente (3) prelevata lateralmente da detta colonna di frazionamento (C-1), contenente MTBE ad elevata purezza superiore al 98 % in peso, viene inviata al reattore di cracking (R-1) dello schema di fig. 1 oppure di fig.2.

La corrente (2) prelevata di testa da detta colonna di frazionamento (C-1), contenente idrocarburi C₄ tra cui isobutene non convertito e composti più leggeri formatisi nella reazione di eterificazione, viene inviata ad una colonna di lavaggio (C-L) con acqua separando di testa (24) una corrente contenente idrocarburi C₄ da una corrente (25) contenente di fondo metanolo e acqua che viene inviata alla colonna di frazionamento (C-3), la stessa colonna (C-3) dello schema di fig.1, cui viene inviata la corrente (7), oppure di fig. 2, cui viene inviata la corrente (15), separando di testa una corrente (8) contenente metanolo, che può essere riciclata al reattore di eterificazione, di fondo una corrente contenente acqua riciclata alla colonna di lavaggio (C-L) e alla colonna C-2 di figg. 1 e 2.

La corrente (4) prelevata di fondo da detta colonna di frazionamento (C-1), contenente MTBE e composti più pesanti dell'MTBE viene allontanata dall'impianto per essere inviata a pool benzina. In fig. 4 viene mostrato un procedimento integrato per la produzione di MTBE e di isobutene ad alta purezza, sostanzialmente analogo a quello di fig. 3, avente tuttavia due zone di eterificazione, per cui la corrente (2) prelevata di testa dalla colonna di frazionamento (C-1), invece di alimentare direttamente la colonna di lavaggio (C-L), viene inviata, insieme al metanolo (30), ad un secondo reattore di eterificazione tubolare (R-T2) ed il prodotto uscente (26) ad un secondo reattore di eterificazione adiabatico (R-A2) ottenendo una corrente (27) contenente prevalentemente MTBE che viene alimentata ad una colonna di frazionamento (C-F), separando di testa una corrente (28) contenente idrocarburi C₄ e metanolo, che viene inviata alla colonna di lavaggio (C-

L), e di fondo una corrente (29) contenente in prevalenza MTBE che viene riciclata alla colonna di frazionamento (C-1).

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di isobutene ad elevata purezza a partire da una corrente contenente prevalentemente MTBE (Metil-Ter Butil Etere) o ETBE (Etil-Ter Butil Etere) comprendente essenzialmente in sequenza le seguenti zone:

- una zona di frazionamento per ottenere una corrente di MTBE o di ETBE ad elevata purezza;
- una zona di cracking di detta corrente di MTBE o di ETBE per ottenere una corrente uscente contenente prevalentemente isobutene e l'alcool relativo, metanolo oppure etanolo;
- una zona di lavaggio con acqua della corrente uscente dalla zona di cracking per il recupero dell'alcool relativo per ottenere una corrente contenente isobutene, l'etere alimentato e composti leggeri e una corrente sostanzialmente di acqua e alcool relativo, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa dall'alcool relativo;
- una zona di frazionamento della corrente contenente isobutene, l'etere alimentato e composti leggeri per separare una corrente di isobutene ad alta purezza.

2. Procedimento per la produzione di isobutene ad elevata purezza a partire da una corrente contenente prevalentemente MTBE comprendente essenzialmente in sequenza le seguenti zone:

- una zona di frazionamento per ottenere una corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso;
- una zona di cracking di detta corrente di MTBE per ottenere una corrente uscente contenente prevalentemente metanolo e isobutene;
- una zona di lavaggio con acqua della corrente uscente dalla zona di cracking per il recupero del metanolo per ottenere una corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri e una corrente

sostanzialmente di acqua e metanolo, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio, da riciclare nella zona di lavaggio stessa, dal metanolo;

- una zona di frazionamento della corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri per separare una corrente di isobutene ad alta purezza.
- 5
3. Procedimento per la produzione di isobutene ad elevata purezza mediante cracking di MTBE come da rivendicazione 2 comprendente i seguenti stadi:
- alimentare una corrente contenente MTBE ad una o più colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, separando una corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, una corrente di MTBE a purezza superiore al 98 % in peso ed una corrente contenente MTBE e composti più pesanti dell'MTBE;
- 10
- alimentare la corrente di MTBE a purezza superiore al 98 % in peso ad uno o più reattori di cracking ottenendo una corrente uscente costituita da prodotti di cracking e reagenti non convertiti;
- 15
- alimentare detta corrente uscente costituita da prodotti di cracking e reagenti non convertiti ad una colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente contenente isobutene, MTBE e composti leggeri, di fondo una corrente contenente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio, dal metanolo;
- 20
- alimentare la corrente separata dalla testa della colonna di lavaggio ad una colonna di frazionamento per la separazione dell'isobutene dall'MTBE ottenendo di testa una corrente contenente isobutene e composti leggeri, di fondo una corrente contenente MTBE e composti più pesanti;
- 25
- alimentare la corrente separata dalla testa della colonna di frazionamento contenente isobutene e composti leggeri ad un'altra colonna di frazionamento per la purificazione dell'isobutene
- 30

ottenendo di testa una corrente contenente composti leggeri e di fondo una corrente di isobutene ad alta purezza.

4. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la corrente di fondo della colonna di lavaggio contenente metanolo e acqua viene inviata ad una unica colonna di frazionamento separando di testa una corrente contenente metanolo, di fondo acqua riciclata alla colonna di lavaggio.
5. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la corrente di fondo della colonna di lavaggio contenente metanolo e acqua viene inviata ad una prima colonna di frazionamento separando di testa miscele alto ottaniche (HOM) costituite sostanzialmente da alcoli ed eteri e di fondo una corrente di acqua e metanolo, che viene inviata ad una seconda colonna di frazionamento, separando di testa una corrente di metanolo ad alta purezza, di fondo l'acqua riciclata alla colonna di lavaggio.
6. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la corrente di fondo contenente MTBE della colonna di frazionamento per separare l'isobutene dall'MTBE viene riciclata alla colonna o alle colonne di frazionamento per purificare l'MTBE.
7. Procedimento come da rivendicazione 5 dove dalla seconda colonna di frazionamento della corrente di acqua e metanolo viene anche prelevata lateralmente una corrente riciclata al reattore o ai reattori di cracking.
8. Procedimento integrato per la produzione di MTBE o di ETBE e di isobutene ad elevata purezza, a partire da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄ comprendente essenzialmente le zone come da rivendicazione 1, integrate dalle seguenti zone:
 - una zona di eterificazione alimentata da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄ e alcool relativo per ottenere la corrente contenente l'etere ottenuto, idrocarburi C₄ e alcool relativo da alimentare alla stessa zona di frazionamento per ottenere la corrente di MTBE o di ETBE ad elevata purezza;

- una eventuale zona aggiuntiva di eterificazione con pertinente sezione di frazionamento, per separare una corrente contenente idrocarburi C₄ e alcool relativo e una corrente contenente l'etere ottenuto, idrocarburi C₄ e alcool relativo da alimentare alla prima
5 sezione di frazionamento;
 - una zona di lavaggio con acqua di detta corrente contenente idrocarburi C₄ e alcool relativo, proveniente dalla zona di frazionamento per ottenere la corrente di etere ad elevata purezza, MTBE o ETBE, oppure dalla sezione di frazionamento della
10 eventuale zona aggiuntiva di eterificazione, con pertinente sezione di frazionamento, per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa,
essendo detta pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio la stessa pertinente sezione di frazionamento
15 della zona di lavaggio della corrente uscente dalla zona di cracking per separare la corrente contenente isobutene.
9. Procedimento integrato come da rivendicazione 8 per la produzione di MTBE e di isobutene ad elevata purezza, a partire da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄, comprendente
20 essenzialmente le zone come da rivendicazione 2, integrate dalle seguenti zone:
- una zona di eterificazione alimentata da correnti contenenti prevalentemente idrocarburi C₄ e metanolo per ottenere una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da
25 alimentare alla stessa zona di frazionamento per ottenere la corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso;
 - una eventuale zona aggiuntiva di eterificazione con pertinente sezione di frazionamento, per separare una corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo e una corrente contenente MTBE
30 idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla prima sezione di frazionamento;
 - una zona di lavaggio con acqua di detta corrente contenente

idrocarburi C₄ e metanolo, proveniente dalla zona di frazionamento per ottenere la corrente di MTBE avente una purezza superiore al 98 % in peso oppure dalla sezione di frazionamento della eventuale zona aggiuntiva di eterificazione, con pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio da riciclare nella zona di lavaggio stessa,

essendo detta pertinente sezione di frazionamento per separare l'acqua di lavaggio la stessa pertinente sezione di frazionamento della zona di lavaggio della corrente uscente dalla zona di cracking per separare la corrente contenente isobutene.

10. Procedimento integrato come da rivendicazione 9 comprendente essenzialmente gli stadi come da rivendicazione 3, integrati dai seguenti stadi:

- alimentare la corrente contenente prevalentemente idrocarburi C₄ e il metanolo ad uno o più reattori di eterificazione ottenendo una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla stessa o alle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;

- alimentare la corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, fra i quali gli idrocarburi C₄, separata nella stessa o nelle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, ad una ulteriore colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente di idrocarburi C₄, di fondo una corrente contenente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio dal metanolo,

essendo la o le colonne di frazionamento per separare l'acqua dal metanolo la stessa o le stesse colonne di frazionamento cui viene inviata la corrente di fondo della colonna di lavaggio della corrente uscente dal reattore di cracking.

11. Procedimento integrato come da rivendicazione 9 comprendente essenzialmente gli stadi come da rivendicazione 3, integrati dai

seguenti stadi:

- alimentare la corrente contenente prevalentemente idrocarburi C₄ e il metanolo ad uno o più reattori di eterificazione ottenendo una corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo da alimentare alla stessa o alle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;
 - alimentare la corrente contenente MTBE e composti più leggeri dell'MTBE, fra i quali gli idrocarburi C₄, separata nella stessa o nelle stesse colonne di frazionamento per la purificazione dell'MTBE, ad un altro o ad altri reattori di eterificazione ottenendo una ulteriore corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo;
 - alimentare l'ulteriore corrente contenente MTBE, idrocarburi C₄ e metanolo ad una altra colonna di frazionamento ottenendo di testa una corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo e di fondo una corrente contenente MTBE che viene riciclata alla colonna di frazionamento per la purificazione dell'MTBE;
 - alimentare la corrente di testa contenente idrocarburi C₄ e metanolo ad una ulteriore colonna di lavaggio con acqua separando di testa una corrente di idrocarburi C₄, di fondo una corrente contenente metanolo e acqua, a sua volta inviata ad una o più colonne di frazionamento per separare l'acqua, da riciclare alla colonna di lavaggio, dal metanolo, essendo la o le colonne di frazionamento per separare l'acqua dal metanolo la stessa o le stesse colonne di frazionamento cui viene inviata la corrente di fondo della colonna di lavaggio della corrente uscente dal reattore di cracking.
12. Procedimento come da rivendicazione 10 o 11 dove la purificazione dell'MTBE è effettuata in una sola colonna di frazionamento.
13. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la colonna di frazionamento per la purificazione dell'MTBE opera a pressione compresa fra 1 e 12 bar_g, preferibilmente fra 4 e 8 bar_g.

14. Procedimento come da rivendicazione 3 dove il reattore o i reattori di cracking operano a temperatura compresa fra 100 e 300°C, preferibilmente fra 150 e 240 °C, e a pressione compresa fra 1 e 10 bar_g, preferibilmente fra 3 e 6 bar_g
- 5 15. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la colonna di lavaggio della corrente uscente dal reattore o dai reattori di cracking opera a temperatura compresa fra 20 e 100°C, preferibilmente fra 30 e 50 °C, e a pressione compresa fra 2 e 15 bar_g , preferibilmente fra 6 e 9 bar_g.
- 10 16. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la colonna di frazionamento per la separazione dell'isobutene dall'MTBE opera a pressione compresa fra 2 e 10 bar_g, preferibilmente fra 4 e 6 bar_g.
17. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la colonna di frazionamento per la purificazione dell'isobutene opera a pressione
15 compresa fra 2 e 15 bar_g, preferibilmente fra 6 e 9 bar_g.
18. Procedimento come da rivendicazione 3 dove la / le colonne di frazionamento della corrente contenente prevalentemente metanolo e acqua proveniente dal fondo della colonna di lavaggio operano a pressione compresa fra pressione atmosferica e 10 bar_g,
20 preferibilmente fra 0.1 e 5 bar_g.
19. Procedimento come da rivendicazione 10 o 11 dove il reattore o i reattori di eterificazione operano in fase liquida.
20. Procedimento come da rivendicazione 19 dove il reattore o i reattori di eterificazione operano a temperatura compresa fra 20 e 150°C, preferibilmente fra 30 e 100 °C, e a pressione al di sotto dei 50 bar_g,
25 preferibilmente fra 2 e 25 bar_g .
21. Procedimento come da rivendicazione 10 o 11 dove l'ulteriore colonna di lavaggio della corrente contenente idrocarburi C₄ e metanolo opera a a temperatura compresa fra 20 e 100°C, preferibilmente fra 30 e 50 °C, e a pressione compresa fra 2 e 30
30 bar_g , preferibilmente fra 10 e 15 bar_g.

CLAIMS

1. A process for the production of high-purity isobutene starting from a stream prevalently containing MTBE (Methyl-Tert Butyl Ether) or ETBE (Ethyl-Tert Butyl Ether) which essentially comprises the following areas:
- a fractionation area for obtaining a stream of high-purity MTBE or ETBE;
 - a cracking area of said stream of MTBE or ETBE for obtaining an outgoing stream prevalently containing isobutene and the relative alcohol, methanol or ethanol;
 - a washing area with water of the stream leaving the cracking area for the recovery of the relative alcohol, in order to obtain a stream containing isobutene, the ether fed and light compounds and a stream substantially consisting of water and relative alcohol, with a relevant fractionation section for separating the washing water to be recycled to the same washing area from the relative alcohol;
 - a fractionation area of the stream containing isobutene, the ether fed and light compounds for separating a stream of high-purity isobutene.
2. A process for the production of high-purity isobutene starting from a stream prevalently containing MTBE essentially comprising the following areas in sequence:
- a fractionation area for obtaining a stream of MTBE having a purity higher than 98% by weight;
 - a cracking area of said stream of MTBE for obtaining an outgoing stream prevalently containing methanol and isobutene;

- a washing area with water of the stream leaving the cracking area for the recovery of the methanol to obtain a stream containing isobutene, MTBE and light compounds and a stream substantially consisting of water and methanol, with a relevant fractionation section for separating the washing water to be recycled to the same washing area from the methanol;
 - a fractionation area of the stream containing isobutene, MTBE and light compounds for separating a stream of high-purity isobutene.
3. A process for the production of high-purity isobutene by means of MTBE cracking according to claim 2, comprising the following steps:
- feeding a stream containing MTBE to one or more fractionation columns for the purification of the MTBE, separating a stream containing MTBE and lighter compounds of MTBE, a stream of MTBE having a purity higher than 98% by weight and a stream containing MTBE and heavier compounds of MTBE;
 - feeding the stream of MTBE having a purity higher than 98% by weight to one or more cracking reactors obtaining an outgoing stream consisting of cracking products and non-converted reagents;
 - feeding said outgoing stream consisting of cracking products and non-converted reagents to a washing column with water, separating a stream containing isobutene, MTBE and light compounds at the head, and a stream containing methanol and water at the bottom, in turn sent to one or more fractionation columns for separating the water, to be recycled to the washing column, from the methanol;

- feeding the stream separated from the head of the washing column to a fractionation column for separating the isobutene from the MTBE, obtaining a stream containing isobutene and light compounds at the head, and a stream containing MTBE and heavier compounds at the bottom;
 - feeding the stream separated from the head of the fractionation column containing isobutene and light compounds to another fractionation column for the purification of the isobutene, obtaining a stream containing light compounds at the head and a stream of high-purity isobutene at the bottom.
4. The process according to claim 3, wherein the stream at the bottom of the washing column containing methanol and water is sent to a single fractionation column, separating a stream containing methanol at the head, and water recycled to the washing column at the bottom.
 5. The process according to claim 3, wherein the stream at the bottom of the washing column containing methanol and water is sent to a first fractionation column, separating high-octane mixtures (HOM) substantially consisting of alcohols and ethers at the head and a stream of water and methanol at the bottom, which is sent to a second fractionation column, separating a stream of high-purity methanol at the head, and the water recycled to the washing column at the bottom.
 6. The process according to claim 3, wherein the stream containing MTBE at the bottom of the fractionation column for separating the isobutene from the MTBE is recycled to the fractionation column(s) for purify-

ing the MTBE.

7. The process according to claim 5, wherein a stream, recycled to the cracking reactor(s), is also removed laterally from the second fractionation column of the stream of water and methanol.
8. An integrated process for the production of MTBE or ETBE and high-purity isobutene, starting from streams prevalently containing C₄ hydrocarbons, essentially comprising the areas according to claim 1, integrated by the following areas:
- an etherification area fed by streams prevalently containing C₄ hydrocarbons and the relative alcohol to obtain the stream containing the ether obtained, C₄ hydrocarbons and the relative alcohol to be fed to the same fractionation areas for obtaining the stream of high-purity MTBE or ETBE;
 - a possible additional etherification area with a relevant fractionation section, for separating a stream containing C₄ hydrocarbons and the relative alcohol and a stream containing the ether obtained, C₄ hydrocarbons and the relative alcohol to be fed to the first fractionation area;
 - a washing area with water of said stream containing C₄ hydrocarbons and the relative alcohol, coming from the fractionation area, to obtain the stream of high-purity ether, MTBE or ETBE, or from the fractionation section of the possible additional etherification area, with a relevant fractionation section, for separating the washing water to be recycled to the same washing area, said relevant fractionation section for separating the washing water being the same relevant fractiona-

tion section of the washing water of the stream leaving the cracking area for separating the stream containing isobutene.

9. The integrated process according to claim 8, for the production of MTBE and high-purity isobutene, starting from streams prevalently containing C₄ hydrocarbons, essentially comprising the areas according to claim 2, integrated by the following areas:
- 10 • an etherification area fed by streams prevalently containing C₄ hydrocarbons and methanol to obtain a stream containing MTBE, C₄ hydrocarbons and methanol to be fed to the same fractionation area for obtaining the stream of MTBE having a purity higher than 98% by weight;
 - 15 • a possible additional etherification area with a relevant fractionation section, for separating a stream containing C₄ hydrocarbons and methanol and a stream containing MTBE, C₄ hydrocarbons and methanol to be fed to the first fractionation area;
 - 20 • a washing area with water of said stream containing C₄ hydrocarbons and methanol, coming from the fractionation area, to obtain the stream of MTBE having a purity higher than 98% by weight, or from the fractionation section of the possible additional etherification area, with a relevant fractionation section, for separating the washing water to be recycled to the same washing area,
 - 25 said relevant fractionation section for separating the washing water being the same relevant fractionation section of the washing water of the stream leaving the cracking area for separating the stream
 - 30

containing isobutene.

10. The integrated process according to claim 9, essentially comprising the steps according to claim 3, integrated by the following steps:

5 • feeding the stream prevalently containing C₄ hydrocarbons and methanol to one or more etherification reactors obtaining a stream containing MTBE, C₄ hydrocarbons and methanol to be fed to the same fractionation column(s) for the purification of
10 the MTBE;

 • feeding the stream containing MTBE and lighter compounds of MTBE, among which C₄ hydrocarbons, separated in the same fractionation column(s) for the purification of MBTE, to an additional washing
15 column with water, separating a stream of C₄ hydrocarbons at the head, and a stream containing methanol and water at the bottom, in turn sent to one or more fractionation columns for separating the water, to be recycled to the washing column,
20 from the methanol,

the fractionation column(s) for separating the water from the methanol being the same fractionation column(s) to which the stream at the bottom of the washing column of the stream leaving the cracking
25 reactor, is sent.

11. The integrated process according to claim 9, essentially comprising the steps according to claim 3, integrated by the following steps:

30 • feeding the stream prevalently containing C₄ hydrocarbons and methanol to one or more etherification reactors obtaining a stream containing MTBE, C₄ hydrocarbons and methanol to be fed to the same

fractionation column(s) for the purification of MTBE;

- 5 • feeding the stream containing MTBE and lighter compounds of MTBE, among which C₄ hydrocarbons, separated in the same fractionation columns for the purification of MBTE, to another etherification reactor(s) obtaining a further stream containing MTBE, C₄ hydrocarbons and methanol;
- 10 • feeding the further stream containing MTBE, C₄ hydrocarbons and methanol to another fractional column obtaining a stream containing C₄ hydrocarbons and methanol at the head and a stream containing MTBE at the bottom, which is recycled to the fractionation column for the purification of the MTBE;
- 15 • feeding the stream at the head containing C₄ hydrocarbons and methanol to a further washing column with water, separating a stream of C₄ hydrocarbons at the head, and a stream containing methanol and water at the bottom, in turn sent to one or more
20 fractionation columns for separating the water, to be recycled to the washing column, from the methanol.

the fractionation column(s) for separating the water from the methanol being the same fractionation column(s) to which the stream at the bottom of the washing column of the stream leaving the cracking reactor, is sent.

- 25 12. The process according to claim 10 or 11, wherein the purification of the MTBE is effected in a single
30 fractionation column.
- 13. The process according to claim 3, wherein the fractionation column for the purification of the MTBE

- operates at a pressure ranging from 1 to 12 bar_g, preferably from 4 to 8 bar_g.
14. The process according to claim 3, wherein the cracking reactor(s) operate at a temperature ranging from 100 to 300°C, preferably from 150 to 240°C, at a pressure ranging from 1 to 10 bar_g, preferably from 3 to 6 bar_g.
15. The process according to claim 3, wherein the washing column of the stream leaving the cracking reactor(s) operates at a temperature ranging from 20 to 100°C, preferably from 30 to 50°C, at a pressure ranging from 2 to 15 bar_g, preferably from 6 to 9 bar_g.
16. The process according to claim 3, wherein the fractionation column for the separation of isobutene from the MTBE operates at a pressure ranging from 2 to 10 bar_g, preferably from 4 to 6 bar_g.
17. The process according to claim 3, wherein the fractionation column for the purification of isobutene operates at a pressure ranging from 2 to 15 bar_g, preferably from 6 to 9 bar_g.
18. The process according to claim 3, wherein the fractionation column(s) of the stream prevalently containing methanol and water coming from the bottom of the washing column, operate at pressures ranging from atmospheric pressure to 10 bar_g, preferably from 0.1 to 5 bar_g.
19. The process according to claim 10 or 11, wherein the etherification reactor(s) operate in liquid phase.
20. The process according to claim 19, wherein the etherification reactor(s) operate at temperatures ranging from 20 to 150°C, preferably from 30 to 100°C

and at a pressure below 50 bar_g, preferably from 2 to 25 bar_g.

21. The process according to claim 10 or 11, wherein the further washing column of the stream containing C₄ hydrocarbons and methanol operates at a temperature ranging from 20 to 100°C, preferably from 30 to 50°C and at a pressure ranging from 2 to 30 bar_g preferably from 10 to 15 bar_g.

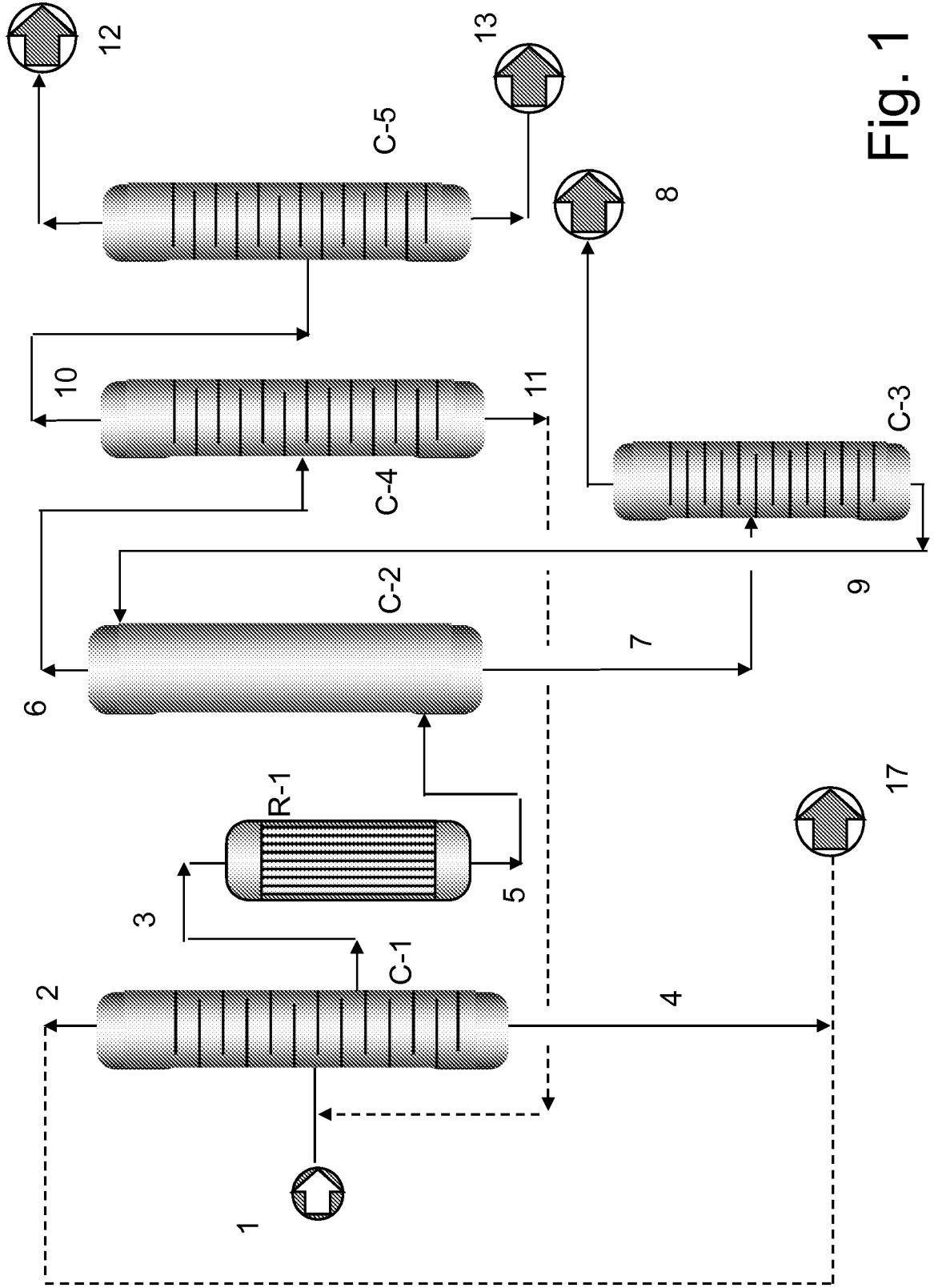


Fig. 1

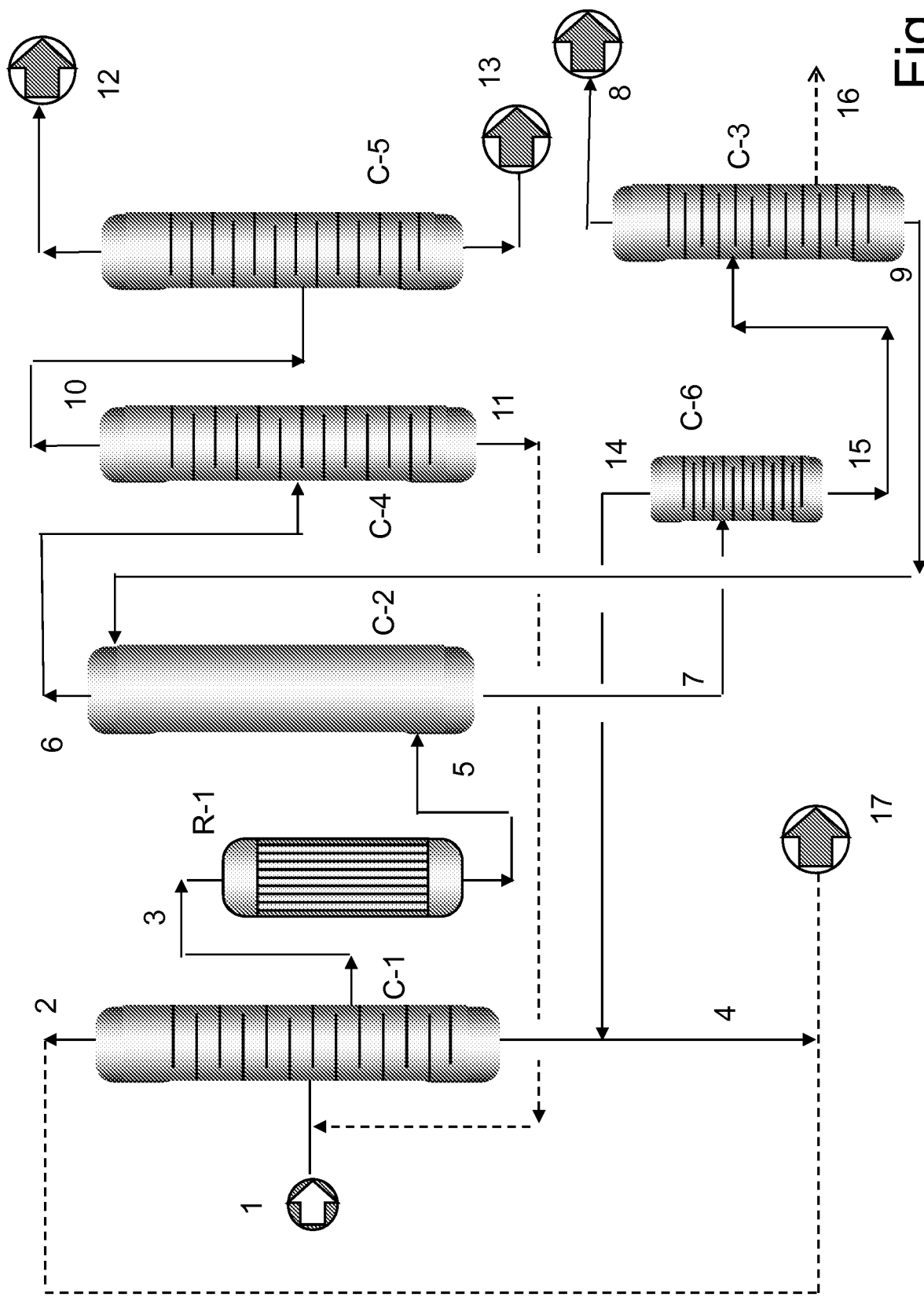


Fig. 2

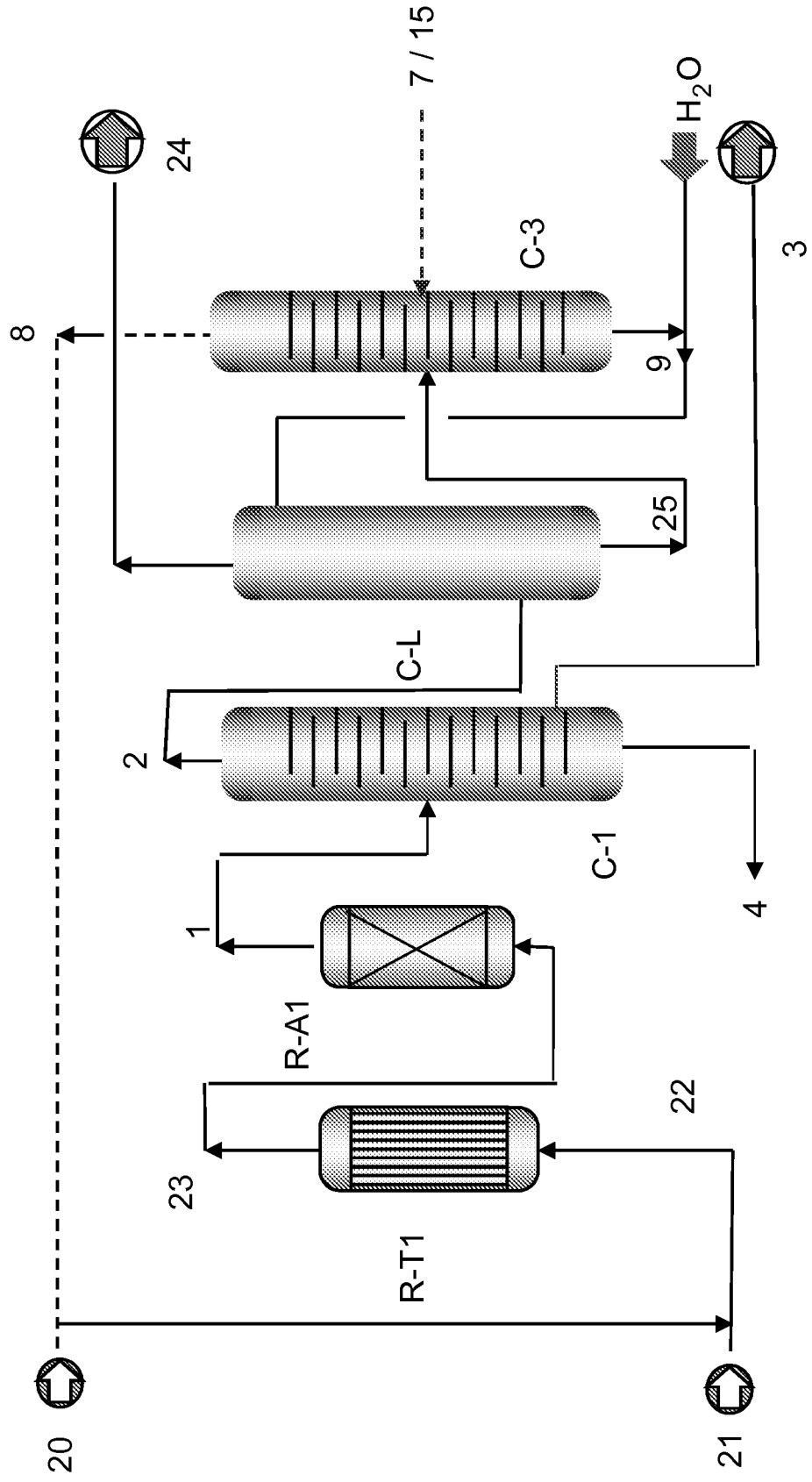


Fig. 3

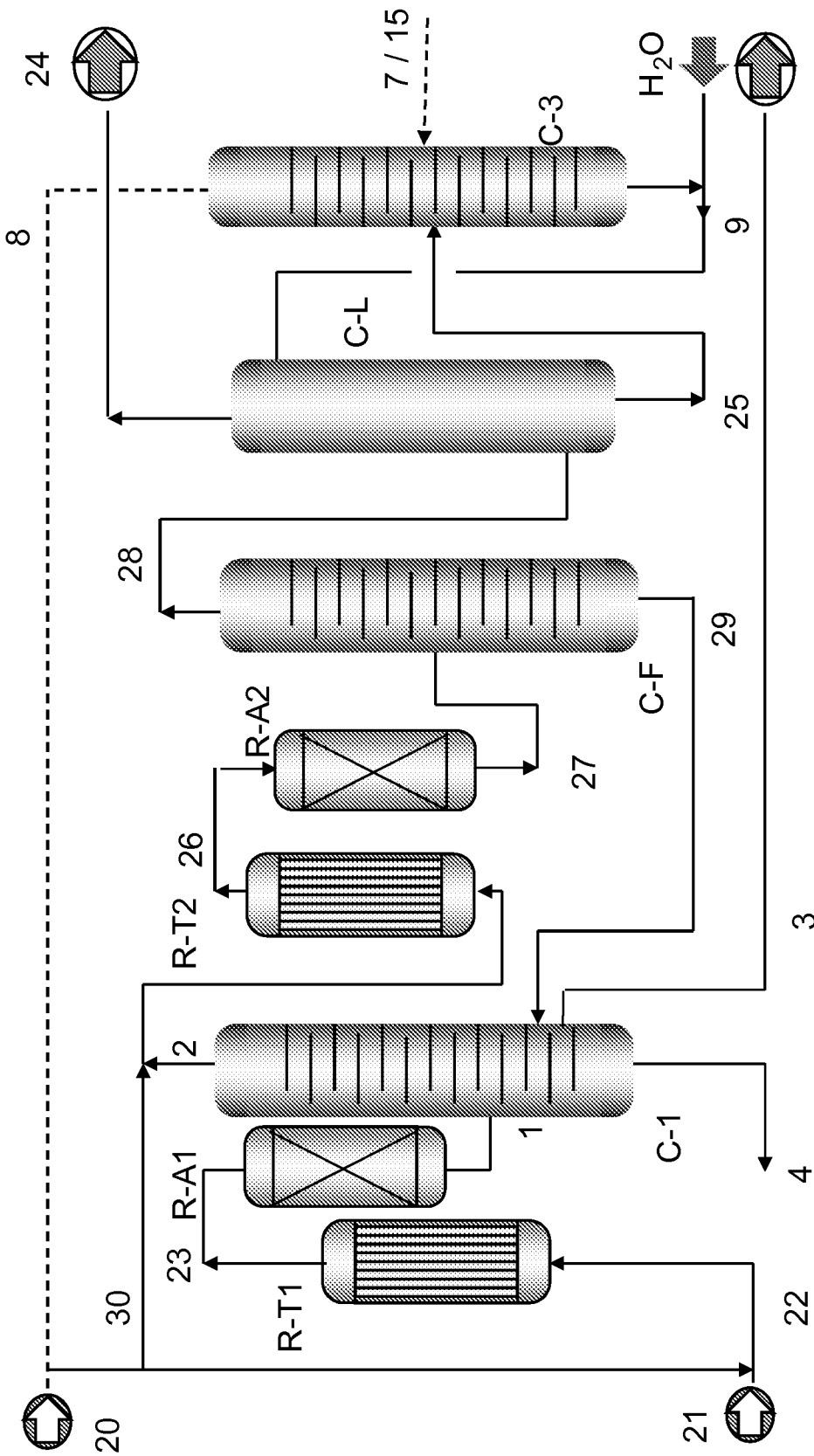


Fig. 4