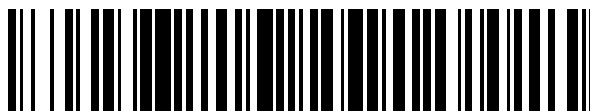


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 891 131**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/EP2013/070731**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053645**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13773254 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.08.2021 EP 2903953**

54 Título: **Procedimiento para la producción de isobuteno de alta pureza a través del craqueo de MTBE o ETBE y procedimiento integrado para la producción del éter relativo**

30 Prioridad:

05.10.2012 IT MI20121673

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

26.01.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRIANTI, MAURA y
CONTE, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 891 131 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

Procedimiento para la producción de isobuteno de alta pureza a través del craqueo de MTBE o ETBE y procedimiento integrado para la producción del éter relativo

5

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la producción de isobuteno de alta pureza a través del craqueo de MTBE (metil terc-butil éter) o ETBE (etil terc-butil éter) y a un procedimiento integrado para la producción del éter relativo (MTBE o ETBE).

10 El procedimiento para la producción de isobuteno es una reacción de craqueo endotérmica normalmente de MTBE comercial, es decir, con un grado de pureza normalmente mayor del 98% en peso (según la especificación de venta).

15 La reacción tiene lugar en presencia de un catalizador extremadamente selectivo sin ningún problema de corrosión, que debería tener un ciclo de vida relativamente prolongado, sin crear problemas de toxicidad para el medio ambiente.

20 El catalizador debe ser ácido y activo: la actividad garantiza una alta conversión de MTBE por etapa de reacción, mientras que la acidez limita las reacciones secundarias y la formación de subproductos.

La reacción de craqueo tiene lugar en fase de vapor en un reactor tubular en el que el catalizador se sitúa en el lado del tubo, con una conversión de MTBE mayor del 80%, que funciona a una temperatura que oscila desde 100 hasta 300°C, usando vapor a una presión adecuada o aceite diatérmico, como medio de calentamiento.

25 La planta de producción de isobuteno a partir del craqueo de compuestos oxigenados generalmente se divide en tres secciones: una sección de reacción, una sección para la recuperación y purificación de isobuteno y una sección para la recuperación de metanol y su posible purificación.

30 El isobuteno se usa luego en plantas para la producción de caucho o para la producción de productos químicos.

Los documentos de la técnica anterior CN 1 358 698 y CN 1 358 699 dan a conocer un procedimiento para la preparación de isoalquenos y más particularmente de isobuteno que comprende las etapas de fraccionamiento, craqueo, lavado con agua y fraccionamiento, en el que se obtiene una corriente de alquil terciario éteres B4a a partir de la columna de fraccionamiento C3 y luego se recircula a la zona de reacción de escisión de éter R2.

35

El esquema de producción generalmente consiste en reactor, columna de fraccionamiento y de lavado en secuencia.

A partir de los esquemas de producción de isobuteno de la técnica conocida, es difícil de efectuar:

40

- la separación de las mezclas azeotrópicas (MTBE-metanol; MTBE-TBA; etc.) entre los productos formados durante la reacción y la fase posterior de separación y lavado;

45 • la producción de metanol con un alto grado de pureza (de hecho, hay dos esquemas de producción de metanol, uno con una pureza del 95% adecuado para producir MTBE y el otro, definido comercialmente como Grado A, adecuado para la venta, con una pureza del 99,85%);

- el control de la generación de reacciones secundarias y, por tanto, la formación de subproductos.

50 Ahora se ha encontrado que las desventajas de la técnica conocida indicadas anteriormente pueden eliminarse o reducirse sustancialmente por medio de una solución que comprende invertir la columna de lavado con la columna de fraccionamiento, situando, por consiguiente, la columna de lavado antes de la columna de fraccionamiento, evitando de ese modo tener que funcionar en presencia de mezclas azeotrópicas que son difíciles de separar.

55 Todo el metanol (o etanol en el caso de ETBE) y el agua se recuperan durante el lavado, facilitando de ese modo la recuperación del MTBE (o ETBE) no convertido.

60 En particular, en el caso del MTBE, con el fin de controlar la formación de subproductos, sobre todo de DME, se recircula al reactor una corriente lateral presente en el caso de metanol Grado A o el agua recuperada de los condensados producidos en la planta.

Dicho procedimiento para la producción de isobuteno partiendo de MTBE comprende preferiblemente las etapas siguientes:

65 • alimentar una corriente que contiene MTBE a una o más columnas de fraccionamiento para la purificación del MTBE, que separa(n) una corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros que el MTBE, una corriente de

MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso y una corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados que el MTBE;

5 • alimentar la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso a uno o más reactores de craqueo obteniendo una corriente de salida que consiste en productos de craqueo y reactivos no convertidos;

10 • alimentar la corriente de salida que consiste en productos de craqueo y reactivos no convertidos a una columna de lavado con agua, que separa una corriente que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente que contienen predominantemente metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a recircularse a la columna de lavado, del metanol;

15 • alimentar la corriente separada de la cabeza de la columna de lavado a una columna de fraccionamiento para separar el isobuteno del MTBE, obteniendo una corriente que contiene isobuteno y compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados en la parte inferior;

20 • alimentar la corriente separada de la cabeza de la columna de fraccionamiento que contiene isobuteno y compuestos ligeros a otra columna de fraccionamiento para la purificación del isobuteno, obteniendo una corriente que contiene compuestos ligeros en la cabeza y una corriente de isobuteno de alta pureza en la parte inferior, en el que

la corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados en la parte inferior de la columna de fraccionamiento para separar isobuteno de MTBE se recircula a la(s) columna(s) de fraccionamiento para purificar MTBE.

25 La corriente en la parte inferior de la columna de lavado que contiene metanol y agua puede enviarse a una sola columna de fraccionamiento, que separa una corriente que contiene metanol y éteres en la cabeza, y en la parte inferior, agua recirculada a la columna de lavado o a una primera columna de fraccionamiento, que separa mezclas de alto índice de octano (HOM) en la cabeza, que consisten sustancialmente en alcoholes y éteres, y una corriente de agua y metanol en la parte inferior, que se envía a una segunda columna de fraccionamiento, que separa una corriente de metanol de alta pureza, Grado A, en la cabeza, y el agua recirculada a la columna de lavado en la parte inferior.

Una corriente, recirculada al/a los reactor(es) de craqueo, también puede retirarse lateralmente de la posible segunda columna de fraccionamiento de la corriente de agua y metanol.

35 La columna de fraccionamiento para la purificación de MTBE puede funcionar a una presión que oscila desde 100 kPa hasta 1,2 MPa (desde 1 hasta 12 bar_g), preferiblemente desde 400 kPa hasta 800 kPa (desde 4 hasta 8 bar_g).

40 El/los reactor(es) de craqueo pueden funcionar a una temperatura que oscila desde 100 y 300°C, preferiblemente desde 150 hasta 240°C, y a una presión que oscila desde 100 kPa hasta 1 MPa (desde 1 hasta 10 bar_g), preferiblemente desde 300 kPa hasta 600 kPa (desde 3 hasta 6 bar_g).

45 El/los reactor(es) de craqueo puede(n) funcionar con una amplia variedad de catalizadores ácidos seleccionados de resinas de intercambio iónico, zeolitas modificadas de manera adecuada, catalizadores basados en alúmina silicificada, boraltas, zeolitas y sílice modificados de manera adecuada. Entre estos catalizadores, se prefiere el uso de sílice modificada con la adición de alúmina en una cantidad que oscila desde el 0,1 hasta el 3% en peso (documento EP-524679).

50 La columna de lavado de la corriente que sale del/los reactor(es) de craqueo puede funcionar a una temperatura que oscila desde 20 hasta 100°C, preferiblemente desde 30 hasta 50°C, y a una presión que oscila desde 200 kPa hasta 1,5 MPa (desde 2 hasta 15 bar_g), preferiblemente desde 600 kPa hasta 900 kPa (desde 6 hasta 9 bar_g).

55 La columna de fraccionamiento para la separación de isobuteno del MTBE puede funcionar a una presión en la cabeza que oscila desde 200 kPa hasta 1 MPa (desde 2 hasta 10 bar_g), preferiblemente desde 400 kPa hasta 600 kPa (desde 4 hasta 6 bar_g).

60 La columna de fraccionamiento para la purificación de isobuteno puede funcionar a una presión en la cabeza que oscila desde 200 kPa hasta 1,5 MPa (desde 2 hasta 15 bar_g), preferiblemente desde 600 kPa hasta 900 kPa (desde 6 hasta 9 bar_g).

La(s) columna(s) de fraccionamiento de la corriente que contiene predominantemente metanol y agua procedente de la parte inferior de la columna de lavado puede(n) funcionar a una presión en la cabeza que oscila desde presión atmosférica hasta 1 MPa (10 bar_g), preferiblemente desde 10 kPa hasta 500 kPa (desde 0,1 hasta 5 bar_g).

65 Un objeto adicional de la presente invención se refiere al procedimiento integrado para la producción de MTBE o ETBE e isobuteno de alta pureza según la reivindicación 5.

Tal procedimiento integrado para la producción de MTBE o ETBE e isobuteno de alta pureza, partiendo de corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C₄, comprende esencialmente las siguientes zonas, ya descritas anteriormente para la producción de isobuteno:

- 5
- una zona de fraccionamiento para obtener una corriente de MTBE o ETBE de alta pureza;
 - una zona de craqueo de dicha corriente de MTBE o ETBE para obtener una corriente de salida que contiene predominantemente isobuteno y el alcohol relativo, metanol o etanol;
 - 10
 - una zona de lavado con agua de la corriente que sale de la zona de craqueo para la recuperación del alcohol relativo para obtener una corriente que contiene isobuteno, el éter alimentado y compuestos ligeros y una corriente que consiste sustancialmente en agua y el alcohol relativo, con una sección de fraccionamiento relevante para separar el agua de lavado que va a recircularse a la misma zona de lavado del alcohol relativo;
 - 15
 - una zona de fraccionamiento de la corriente que contiene isobuteno, el éter alimentado y compuestos ligeros para separar una corriente de isobuteno de alta pureza;

integradas por las zonas siguientes:

- 20
- una zona de eterificación alimentada por corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C₄ y el alcohol relativo para obtener la corriente que contiene el éter obtenido, hidrocarburos C₄ y el alcohol relativo que va a alimentarse a la misma zona de fraccionamiento para obtener la corriente de MTBE o ETBE de alta pureza;
 - 25
 - una posible zona de eterificación adicional con una sección de fraccionamiento relevante, para separar una corriente que contiene hidrocarburos C₄ y el alcohol relativo y una corriente que contiene el éter obtenido, hidrocarburos C₄ y el alcohol relativo que va a alimentarse a la primera zona de fraccionamiento;
 - 30
 - una zona de lavado con agua de dicha corriente que contiene hidrocarburos C₄ y el alcohol relativo, procedente de la zona de fraccionamiento, para obtener la corriente de éter, MTBE o ETBE, de alta pureza, o de la sección de fraccionamiento de la posible zona de eterificación adicional, con una sección de fraccionamiento relevante, para separar el agua de lavado que va a recircularse a la propia la zona de lavado,
 - 35
 - siendo dicha sección de fraccionamiento relevante para separar el agua de lavado la misma sección de fraccionamiento relevante de la zona de lavado de la corriente que sale de la zona de craqueo para separar la corriente que contiene isobuteno.

En particular, el procedimiento integrado para la producción de MTBE e isobuteno de alta pureza, partiendo de corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C₄, comprende esencialmente las siguientes zonas, ya descritas anteriormente para la producción de isobuteno:

- 40
- una zona de fraccionamiento para obtener una corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso;
 - 45
 - una zona de craqueo de dicha corriente de MTBE para obtener una corriente de salida que contiene predominantemente metanol e isobuteno;
 - 50
 - una zona de lavado con agua de la corriente que sale de la zona de craqueo para la recuperación del metanol para obtener una corriente que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros y una corriente que consiste sustancialmente en agua y metanol, con una sección de fraccionamiento relevante para separar el agua de lavado que va a recircularse a la zona de lavado del metanol;
 - 55
 - una zona de fraccionamiento de la corriente que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros para separar una corriente de isobuteno de alta pureza;

integradas por las zonas siguientes:

- 60
- una zona de eterificación alimentada por corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C₄ y metanol para obtener una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C₄ y metanol que va a alimentarse a la misma zona de fraccionamiento para obtener la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso;
 - 65
 - una posible zona de eterificación adicional con una sección de fraccionamiento relevante, para separar una corriente que contiene hidrocarburos C₄ y metanol y una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C₄ y metanol que va a alimentarse a la primera sección de fraccionamiento;
 - una zona de lavado con agua de dicha corriente que contiene hidrocarburos C₄ y metanol, procedente de la zona de fraccionamiento, para obtener la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso, o de la

posible sección de fraccionamiento de la posible zona de eterificación adicional, con una sección de fraccionamiento relevante, para separar el agua de lavado que va a recircularse a la propia zona de lavado,

5 siendo dicha sección de fraccionamiento relevante para separar el agua de lavado la misma sección de fraccionamiento relevante del agua de lavado de la corriente que sale de la zona de craqueo para separar la corriente que contiene isobuteno.

Dicho procedimiento integrado para la producción de MTBE comprende de manera preferible esencialmente las etapas siguientes ya descritas anteriormente para la producción de isobuteno:

10 • alimentar una corriente que contiene MTBE a una o más columnas de fraccionamiento para la purificación del MTBE, que separa(n) una corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros que el MTBE, una corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso y una corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados que el MTBE;

15 • alimentar la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso a uno o más reactores de craqueo obteniendo una corriente de salida que consiste en productos de craqueo y reactivos no convertidos;

20 • alimentar dicha corriente de salida que consiste en productos de craqueo y reactivos no convertidos a una columna de lavado con agua, que separa una corriente que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente que contiene metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a recircularse a la columna de lavado, del metanol;

25 • alimentar la corriente separada de la cabeza de la columna de lavado a una columna de fraccionamiento para separar el isobuteno del MTBE, obteniendo una corriente que contiene isobuteno y compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados en la parte inferior;

30 • alimentar la corriente separada de la cabeza de la columna de fraccionamiento que contiene isobuteno y compuestos ligeros a otra columna de fraccionamiento para la purificación del isobuteno, obteniendo una corriente que contiene compuestos ligeros en la cabeza y una corriente de isobuteno de alta pureza en la parte inferior,

integrado, en el caso de una sola zona de eterificación, por las etapas siguientes:

35 • alimentar la corriente que contiene predominantemente hidrocarburos C₄ y metanol a uno o más reactores de eterificación obteniendo una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C₄ y metanol que va a alimentarse a la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación del MTBE;

40 • alimentar la corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros que el MTBE, entre los que se encuentran hidrocarburos C₄, separada en la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación de MBTE, a una columna de lavado adicional con agua, que separa una corriente de hidrocarburos C₄ en la cabeza, y una corriente que contiene metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a recircularse a la columna de lavado, del metanol,

45 siendo la(s) columna(s) de fraccionamiento para separar el agua del metanol la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento a la(s) que se envía la corriente en la parte inferior de la columna de lavado de la corriente que sale del reactor de craqueo,

o integrado, en el caso de dos zonas de eterificación, por las etapas siguientes:

50 • alimentar la corriente que contiene predominantemente hidrocarburos C₄ y metanol a uno o más reactores de eterificación obteniendo una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C₄ y metanol que va a alimentarse a la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación de MTBE;

55 • alimentar la corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros que el MTBE, entre los que se encuentran hidrocarburos C₄, separada en la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación de MBTE, a otro(s) reactor(es) de eterificación obteniendo una corriente adicional que contiene MTBE, hidrocarburos C₄ y metanol;

60 • alimentar la corriente adicional que contiene MTBE, hidrocarburos C₄ y metanol a otra columna de fraccionamiento obteniendo una corriente que contiene hidrocarburos C₄ y metanol en la cabeza y una corriente que contiene MTBE en la parte inferior, que se recircula a la columna de fraccionamiento para la purificación del MTBE;

65 • alimentar la corriente en la cabeza que contiene hidrocarburos C₄ y metanol a una columna de lavado adicional con agua, que separa una corriente de hidrocarburos C₄ en la cabeza, y una corriente que contiene metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a

recircularse a la columna de lavado, del metanol,

siendo la(s) columna(s) de fraccionamiento para separar el agua del metanol la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento a la(s) que se envía la corriente en la parte inferior de la columna de lavado de la corriente que sale del reactor de craqueo.

La etapa purificación de MTBE, tanto en el caso de una zona de eterificación como en el caso de dos zonas de eterificación, se efectúa preferiblemente en una sola columna de fraccionamiento.

El/los reactor(es) de eterificación puede(n) funcionar con una amplia variedad de catalizadores ácidos seleccionados de ácidos minerales (por ejemplo, ácido sulfúrico, BF_3 , ácido fosfórico soportado), zeolitas modificadas adecuadamente, heteropoliácidos y resinas poliméricas sulfonadas, por ejemplo, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 36, etc. Entre estos catalizadores, se prefiere el uso de resinas sulfonadas macrorreticulares, generalmente copolímeros de estireno y divinilbenceno. Las características de estas resinas están descritas ampliamente en la bibliografía (véase, por ejemplo, A. Mitschker, R. Wagner, P.M. Lange, "Heterogeneous Catalysis and fine Chemicals", M. Guisnet ed, Elsevier, Amsterdam (1988)).

La reacción puede llevarse a cabo en reactores tubulares o adiabáticos, o bien en fase de vapor o bien en fase líquida, prefiriéndose la fase líquida.

Las condiciones de funcionamiento preferidas para hacer funcionar en fase líquida son: una temperatura que oscila desde 20 hasta 150°C, preferiblemente desde 30 hasta 100°C, y una presión menor de 5 MPa (50 bar_g), preferiblemente desde 200 hasta 2,5 MPa (desde 2 hasta 25 bar_g).

La columna de lavado adicional de la corriente que contiene hidrocarburos C_4 y metanol puede funcionar a una temperatura que oscila desde 20 hasta 100°C, preferiblemente desde 30 hasta 50°C y a una presión que oscila desde 200 kPa hasta 3 MPa (desde 2 hasta 30 bar_g) preferiblemente desde 1 MPa hasta 1,5 MPa (desde 10 hasta 15 bar_g).

Las divulgaciones proporcionadas en la descripción para MTBE también pueden aplicarse fácilmente a ETBE, para un experto en el campo.

Ahora se proporcionan algunas realizaciones preferidas de la invención con la ayuda de las figuras 1-4 adjuntas que no deben considerarse como limitativas del propio alcance de la invención.

La figura 1 muestra un esquema para la producción de isobuteno de alta pureza.

Se alimenta una corriente (1) que contienen predominantemente MTBE a una columna de fraccionamiento (C-1) para la purificación del MTBE, de la cual se separa una corriente (2) que contiene MTBE y compuestos más ligeros que el MTBE en la cabeza, se separa lateralmente una corriente (3) de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso y se separa una corriente (4) que contiene MTBE y compuestos más pesados que el MTBE en la parte inferior.

La corriente (3) de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso se envía a un reactor de craqueo (R-1) del que sale una corriente (5) que contiene los productos de craqueo y reactivos sin reaccionar, que se alimenta a una columna de lavado (C-2) con agua, de la que se separa una corriente (6) que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros en la cabeza y una corriente (7) que contienen predominantemente metanol y agua en la parte inferior, que se envía a una columna de fraccionamiento (C-3) para la separación del metanol del agua, obteniendo una corriente (8) en la cabeza, que contiene metanol, y una corriente (9) en la parte inferior, que contiene agua, que se envía a la columna de lavado (C-2).

La corriente (6) que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros se envía a una columna de fraccionamiento (C-4) para la separación del isobuteno del MTBE obteniendo, en la cabeza, una corriente (10) que contiene isobuteno y compuestos ligeros, que a su vez se envía a una columna de fraccionamiento (C-5) para la purificación del isobuteno, y en la parte inferior, una corriente (11) que contiene MTBE no convertido.

De la columna de fraccionamiento (C-5), se separa una corriente (12) que contiene compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente (13) de isobuteno de alta pureza, en la parte inferior.

La corriente (11) que contiene MTBE puede recircularse posiblemente a la columna de fraccionamiento (C-1).

Las corrientes (2) y (4), que contienen MTBE y respectivamente compuestos más ligeros que el MTBE y compuestos más pesados que el MTBE, entre los que se encuentran di-isobuteno, pueden unirse posiblemente (denominado HOM (mezcla de alto índice de octano)) y enviarse a una reserva de gasolina. La corriente (8) que contiene metanol que deja la columna de fraccionamiento (C-3) tiene un porcentaje de MTBE que es para permitir que se use para la producción de MTBE.

- 5 La figura 2 muestra un esquema para la producción de isobuteno de alta pureza sustancialmente análogo al de la figura 1, excepto por la corriente (7) que contiene metanol y agua que, antes de alimentarse a la columna de fraccionamiento (C-3) para la separación del metanol del agua, se alimenta a una columna de fraccionamiento (C-6), que separa una corriente (14) que contiene mezclas de alto índice de octano (HOM) que consisten esencialmente en alcoholes y éteres, en la cabeza, y en la parte inferior una corriente (15) de agua y metanol alimentada a dicha columna de fraccionamiento (C-3).
- 10 La corriente (8) que contiene metanol (Grado A) obtenida, es de una pureza mayor que la obtenida en figura 1.
- Una corriente (16) que contiene metanol, agua y otros productos oxigenados en la reacción de craqueo puede retirarse posiblemente de manera lateral de la columna de fraccionamiento (C-3), que puede recircularse al reactor de craqueo (R-1) o unirse con las corrientes (2) y/o (4).
- 15 La figura 3 muestra un esquema de un procedimiento integrado para la producción de MTBE e isobuteno de alta pureza que tiene una zona de eterificación.
- 20 Una corriente (22) que consiste esencialmente en metanol (20) y un corte C₄ (21), se envía a un primer reactor de eterificación tubular (R-T1) y el producto de salida (23) a un segundo reactor de eterificación adiabático (R-A1), obteniendo una corriente (1) que contienen predominantemente MTBE, que se alimenta a la columna de fraccionamiento (C-1), la misma columna (C-1) que en el esquema de la figura 1 o en el esquema de la figura 2.
- 25 La corriente (3) retirada lateralmente de dicha columna de fraccionamiento (C-1), que contiene MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso, se envía al reactor de craqueo (R-1) del esquema de la figura 1 o la figura 2.
- 30 La corriente (2) retirada en la cabeza de dicha columna de fraccionamiento (C-1), que contiene hidrocarburos C₄, entre los que se encuentran isobuteno no convertido y compuestos más ligeros formados en la reacción de eterificación, se envía a una columna de lavado (C-L) con agua, que separa, en la cabeza, una corriente (24) que contiene hidrocarburos C₄ de una corriente (25) que contiene, en la parte inferior, metanol y agua, que se envía a la columna de fraccionamiento (C-3), la misma columna (C-3) que en el esquema de la figura 1, a la que se envía la corriente (7), o de la figura 2, a la que se envía la corriente (15), que separa, en la cabeza, una corriente (8) que contiene metanol, que puede recircularse al reactor de eterificación y en la parte inferior, una corriente que contiene agua, recirculada a la columna de lavado (C-L) y a la columna C-2 de las figuras 1 y 2.
- 35 La corriente (4), tomada en la parte inferior de dicha columna de fraccionamiento (C-1), que contiene MTBE y compuestos más pesados que el MTBE, se retira de la planta para enviarse a una reserva de gasolina. La figura 4 muestra un procedimiento integrado para la producción de MTBE e isobuteno de alta pureza, sustancialmente análogo al de la figura 3 que tiene, sin embargo, dos zonas de eterificación, de modo que la corriente (2) retirada en la cabeza de la columna de fraccionamiento (C-1), en lugar de alimentarse directamente a la columna de lavado (C-L), se envía, junto con el metanol (30), a un segundo reactor de eterificación tubular (R-T2) y el producto de salida (26) a un segundo reactor de eterificación adiabático (R-A2), obteniendo una corriente (27) que contiene predominantemente MTBE, que se alimenta a una columna de fraccionamiento (C-F), que separa, en la cabeza, una corriente (28) que contiene hidrocarburos C₄ y metanol, que se envía a la columna de lavado (C-L), y, en la parte inferior, una corriente (29) que contiene predominantemente MTBE, que se recircula a la columna de fraccionamiento (C-1).
- 40
- 45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de isobuteno de alta pureza por medio de craqueo de MTBE, que comprende las etapas siguientes:
- 5 • alimentar una corriente que contiene MTBE a una o más columnas de fraccionamiento para la purificación del MTBE, que separa(n) una corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros de MTBE, una corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso y una corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados de MTBE;
 - 10 • alimentar la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso a uno o más reactores de craqueo obteniendo una corriente de salida que consiste en productos de craqueo y reactivos no convertidos;
 - 15 • alimentar dicha corriente de salida que consiste en productos de craqueo y reactivos no convertidos a una columna de lavado con agua, que separa una corriente que contiene isobuteno, MTBE y compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente que contiene metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a recircularse a la columna de lavado, del metanol;
 - 20 • alimentar la corriente separada de la cabeza de la columna de lavado a una columna de fraccionamiento para separar el isobuteno del MTBE, obteniendo una corriente que contiene isobuteno y compuestos ligeros en la cabeza, y una corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados en la parte inferior;
 - 25 • alimentar la corriente separada de la cabeza de la columna de fraccionamiento que contiene isobuteno y compuestos ligeros a otra columna de fraccionamiento para la purificación del isobuteno, obteniendo una corriente que contiene compuestos ligeros en la cabeza y una corriente de isobuteno de alta pureza en la parte inferior,
 - 30 en el que la corriente que contiene MTBE y compuestos más pesados en la parte inferior de la columna de fraccionamiento para separar el isobuteno del MTBE se recircula a la(s) columna(s) de fraccionamiento para purificar el MTBE.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente en la parte inferior de la columna de lavado que contiene metanol y agua se envía a una sola columna de fraccionamiento, que separa una corriente que contiene metanol en la cabeza, y agua recirculada a la columna de lavado en la parte inferior.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente en la parte inferior de la columna de lavado que contiene metanol y agua se envía a una primera columna de fraccionamiento, que separa mezclas de alto índice de octano (HOM) que consisten sustancialmente en alcoholes y éteres en la cabeza y una corriente de agua y metanol en la parte inferior, que se envía a una segunda columna de fraccionamiento, que separa una corriente de metanol de alta pureza en la cabeza, y el agua recirculada a la columna de lavado en la parte inferior.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que una corriente, recirculada al/a los reactor(es) de craqueo, también se retira lateralmente de la segunda columna de fraccionamiento de la corriente de agua y metanol.
5. Procedimiento integrado para la producción de MTBE o ETBE e isobuteno de alta pureza, partiendo de corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C4, que comprende esencialmente las zonas según la reivindicación 1, integradas por las zonas siguientes:
- 55 • una zona de eterificación alimentada por corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C4 y el alcohol relativo para obtener la corriente que contiene el éter obtenido, hidrocarburos C4 y el alcohol relativo que va a alimentarse a la misma zona de fraccionamiento para obtener la corriente de MTBE o ETBE de alta pureza;
 - 60 • una posible zona de eterificación adicional con una sección de fraccionamiento relevante, para separar una corriente que contiene hidrocarburos C4 y el alcohol relativo y una corriente que contiene el éter obtenido, hidrocarburos C4 y el alcohol relativo que va a alimentarse a la primera sección de fraccionamiento;
 - 65 • una zona de lavado con agua de dicha corriente que contiene hidrocarburos C4 y el alcohol relativo, procedente de la zona de fraccionamiento, para obtener la corriente de éter, MTBE o ETBE, de alta pureza, o de la sección de fraccionamiento de la posible zona de eterificación adicional, con una sección de fraccionamiento relevante, para separar el agua de lavado que va a recircularse a la misma zona de

lavado, siendo dicha sección de fraccionamiento relevante para separar el agua de lavado la misma sección de fraccionamiento relevante del agua de lavado de la corriente que sale de la zona de craqueo para separar la corriente que contiene isobuteno.

5 6. Procedimiento integrado según la reivindicación 5, para la producción de MTBE e isobuteno de alta pureza, partiendo de corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C4, que comprende esencialmente las zonas según la reivindicación 2, integradas por las zonas siguientes:

10 • una zona de eterificación alimentada por corrientes que contienen predominantemente hidrocarburos C4 y metanol para obtener una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C4 y metanol que va a alimentarse a la misma zona de fraccionamiento para obtener la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso;

15 • una posible zona de eterificación adicional con una sección de fraccionamiento relevante, para separar una corriente que contiene hidrocarburos C4 y metanol y una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C4 y metanol que va a alimentarse a la primera sección de fraccionamiento;

20 • una zona de lavado con agua de dicha corriente que contiene hidrocarburos C4 y metanol, procedente de la zona de fraccionamiento, para obtener la corriente de MTBE que tiene una pureza mayor del 98% en peso, o de la sección de fraccionamiento de la posible zona de eterificación adicional, con una sección de fraccionamiento relevante, para separar el agua de lavado que va a recircularse a la misma zona de lavado,

25 siendo dicha sección de fraccionamiento relevante para separar el agua de lavado la misma sección de fraccionamiento relevante de la zona de lavado de la corriente que sale de la zona de craqueo para separar la corriente que contiene isobuteno.

30 7. Procedimiento integrado según la reivindicación 6, que comprende esencialmente las etapas según la reivindicación 1, integradas por las etapas siguientes:

• alimentar la corriente que contiene predominantemente hidrocarburos C4 y metanol a uno o más reactores de eterificación obteniendo una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C4 y metanol que va a alimentarse a la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación del MTBE;

35 • alimentar la corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros de MTBE, entre los que se encuentran hidrocarburos C4, separada en la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación de MBTE, a una columna de lavado adicional con agua, que separa una corriente de hidrocarburos C4 en la cabeza, y una corriente que contiene metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a recircularse a la columna de lavado, del metanol,

40 siendo la(s) columna(s) de fraccionamiento para separar el agua del metanol la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento a la(s) que se envía la corriente en la parte inferior de la columna de lavado de la corriente que sale del reactor de craqueo.

45 8. Procedimiento integrado según la reivindicación 6, que comprende esencialmente las etapas según la reivindicación 3, integradas por las etapas siguientes:

50 • alimentar la corriente que contiene predominantemente hidrocarburos C4 y metanol a uno o más reactores de eterificación obteniendo una corriente que contiene MTBE, hidrocarburos C4 y metanol que va a alimentarse a la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación de MTBE;

55 • alimentar la corriente que contiene MTBE y compuestos más ligeros de MTBE, entre los que se encuentran hidrocarburos C4, separada en la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento para la purificación de MBTE, a otro(s) reactor(es) de eterificación obteniendo una corriente adicional que contiene MTBE, hidrocarburos C4 y metanol;

60 • alimentar la corriente adicional que contiene MTBE, hidrocarburos C4 y metanol a otra columna de fraccionamiento obteniendo una corriente que contiene hidrocarburos C4 y metanol en la cabeza y una corriente que contiene MTBE en la parte inferior, que se recircula a la columna de fraccionamiento para la purificación del MTBE;

65 • alimentar la corriente en la cabeza que contiene hidrocarburos C4 y metanol a una columna de lavado adicional con agua, que separa una corriente de hidrocarburos C4 en la cabeza, y una corriente que contiene metanol y agua en la parte inferior, enviada a su vez a una o más columnas de fraccionamiento para separar el agua, que va a recircularse a la columna de lavado, del metanol;

siendo la(s) columna(s) de fraccionamiento para separar el agua del metanol la(s) misma(s) columna(s) de fraccionamiento a la(s) que se envía la corriente en la parte inferior de la columna de lavado de la corriente que sale del reactor de craqueo.

- 5
9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que la purificación del MTBE se efectúa en una sola columna de fraccionamiento.
- 10
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la columna de fraccionamiento para la purificación del MTBE funciona a una presión que oscila desde 100 kPa hasta 1,2 MPa (desde 1 hasta 12 bar_g), preferiblemente desde 400 kPa hasta 800 kPa (desde 4 hasta 8 bar_g).
- 15
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el/los reactor(es) de craqueo funcionan a una temperatura que oscila desde 100 y 300°C, preferiblemente desde 150 hasta 240°C, a una presión que oscila desde 100 kPa hasta 1 MPa (desde 1 hasta 10 bar_g), preferiblemente desde 300 kPa hasta 600 kPa (desde 3 hasta 6 bar_g).
- 20
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la columna de lavado de la corriente que sale del/los reactor(es) de craqueo funciona a una temperatura que oscila desde 20 hasta 100°C, preferiblemente desde 30 hasta 50°C, a una presión que oscila desde 200 kPa hasta 1,5 MPa (desde 2 hasta 15 bar_g), preferiblemente desde 600 kPa hasta 900 kPa (desde 6 hasta 9 bar_g).
- 25
13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la columna de fraccionamiento para la separación de isobuteno del MTBE funciona a una presión que oscila desde 200 kPa hasta 1 MPa (desde 2 hasta 10 bar_g), preferiblemente desde 400 kPa hasta 600 kPa (desde 4 hasta 6 bar_g).
- 30
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la columna de fraccionamiento para la purificación de isobuteno funciona a una presión de desde 200 kPa hasta 1,5 MPa (desde 2 hasta 15 bar_g), preferiblemente desde 600 kPa hasta 900 kPa (desde 6 hasta 9 bar_g).
- 35
15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la(s) columna(s) de fraccionamiento de la corriente que contiene predominantemente metanol y agua procedente de la parte inferior de la columna de lavado, funciona(n) a presiones que oscilan desde presión atmosférica hasta 1 MPa (10 bar_g), preferiblemente desde 10 kPa hasta 500 kPa (desde 0,1 hasta 5 bar_g).
- 40
16. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el/los reactor(es) de eterificación funciona(n) en fase líquida.
- 45
17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que el/los reactor(es) de eterificación funciona(n) a temperaturas que oscilan desde 20 hasta 150°C, preferiblemente desde 30 hasta 100°C y a una presión por debajo de 5 MPa (50 bar_g), preferiblemente desde 200 hasta 2,5 MPa (desde 2 hasta 25 bar_g).
18. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que la columna de lavado adicional de la corriente que contiene hidrocarburos C4 y metanol funciona a una temperatura que oscila desde 20 hasta 100°C, preferiblemente desde 30 hasta 50°C y a una presión que oscila desde 200 kPa hasta 3 MPa (desde 2 hasta 30 bar_g) preferiblemente desde 1 MPa hasta 1,5 MPa (desde 10 hasta 15 bar_g).

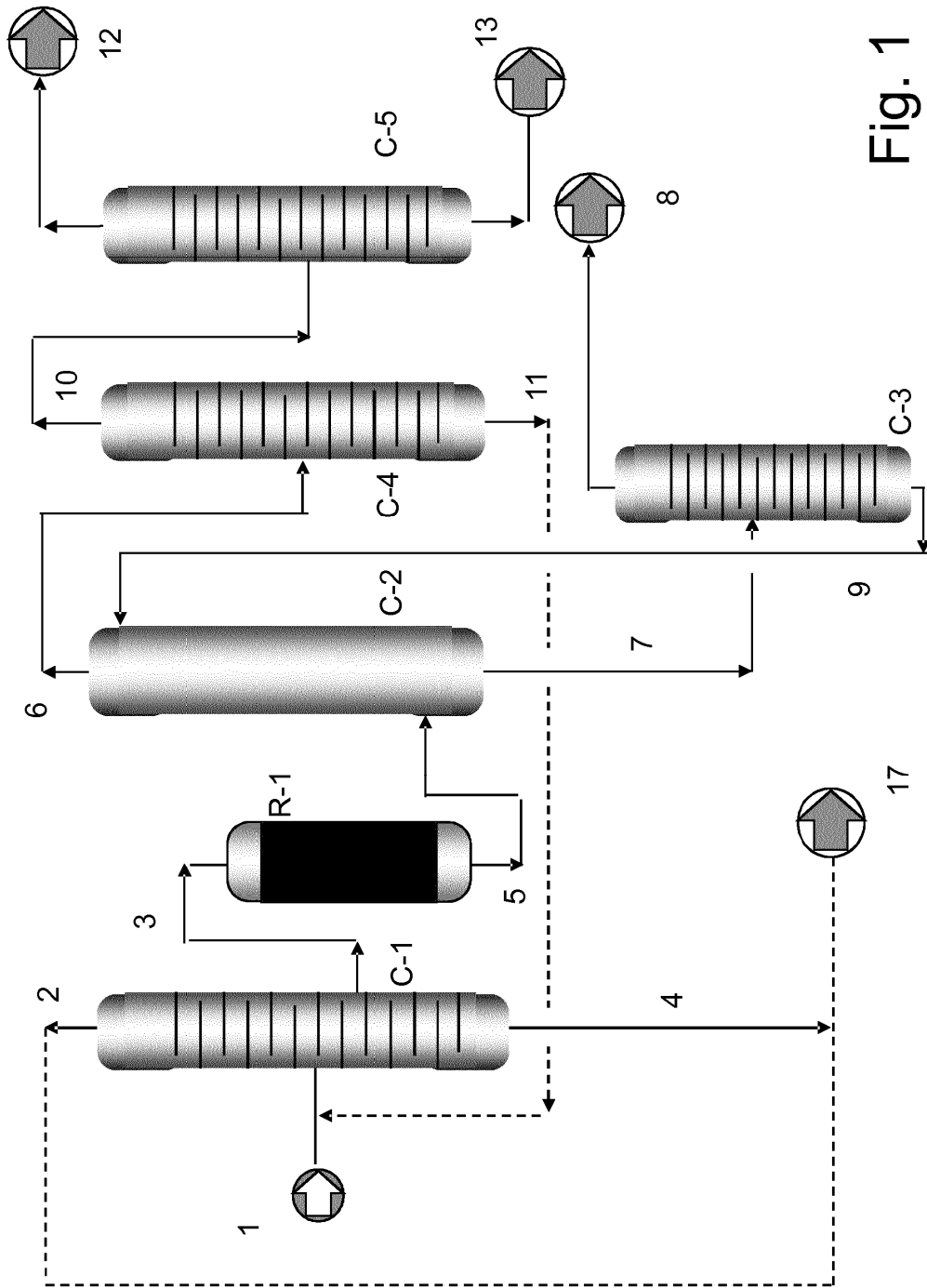


Fig. 1

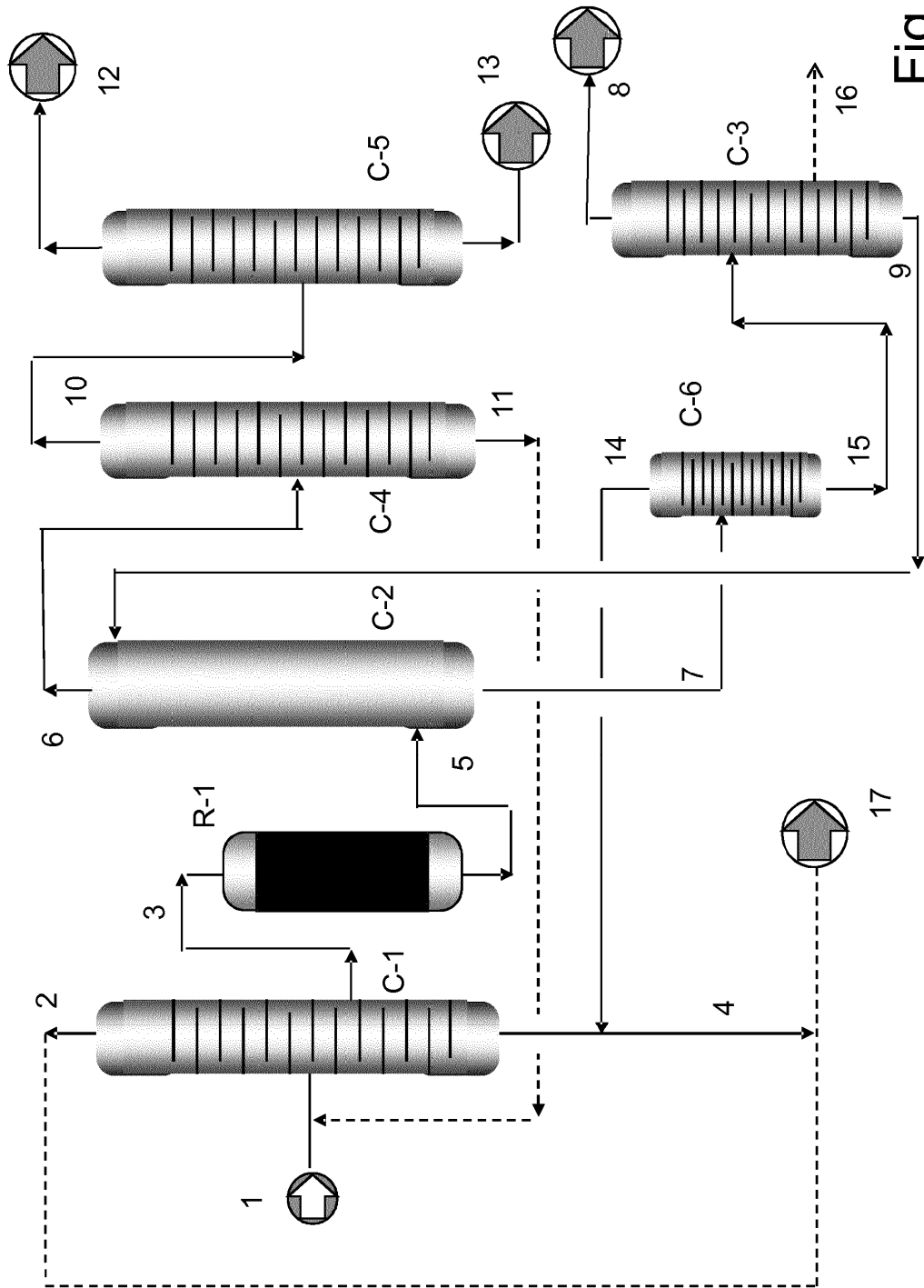


Fig. 2

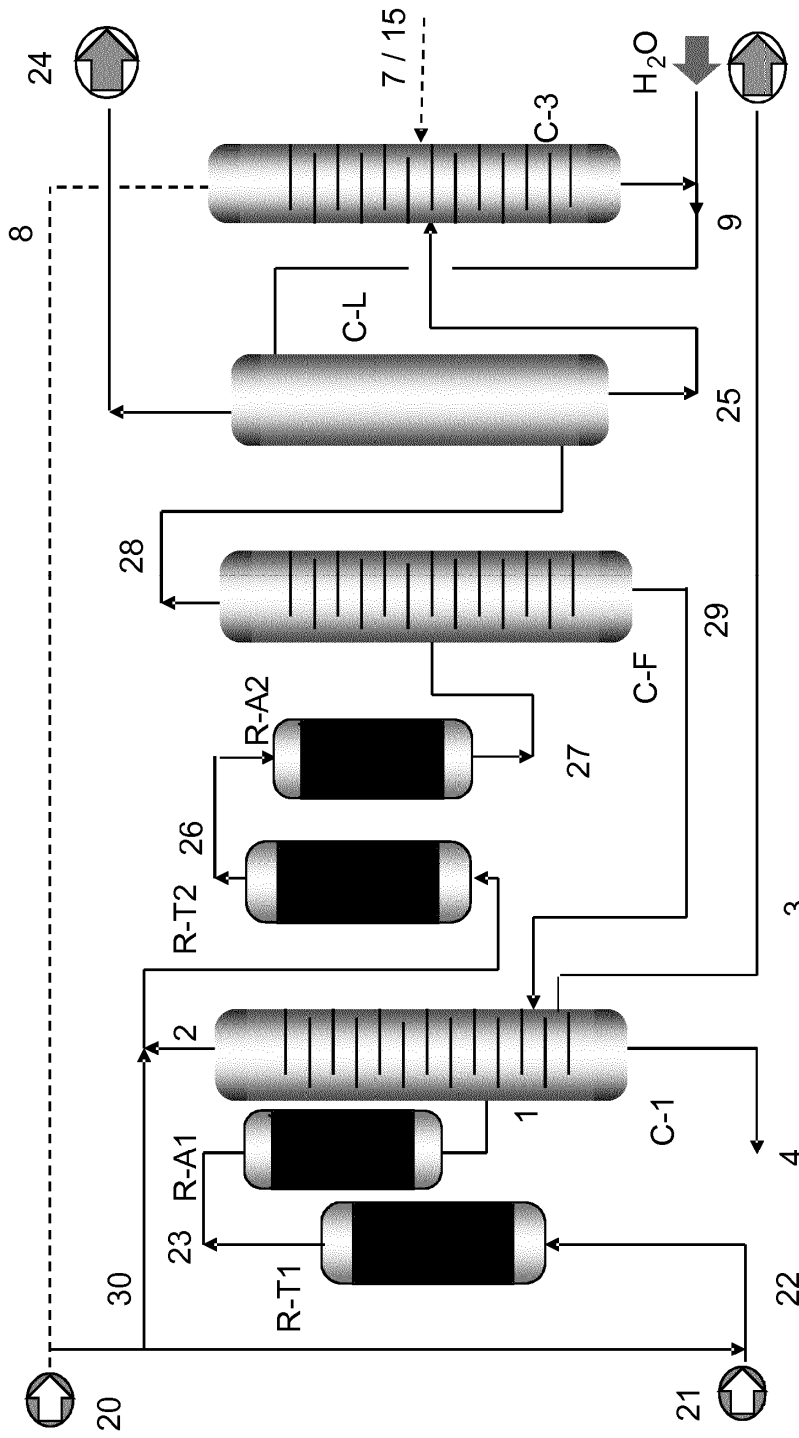


Fig. 4