

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901693324A1

Publication Date

20100713

Applicant

SAIPEM S.P.A.

Title

PROCEDIMENTO PER L'OTTENIMENTO DI 1-BUTENE AD ELEVATA
PUREZZA DA MISCELE IDROCARBURICHE C4

"PROCEDIMENTO PER L'OTTENIMENTO DI 1-BUTENE AD
ELEVATA PUREZZA DA MISCELE IDROCARBURICHE C₄"

5 La presente invenzione riguarda un procedimento per l'ottenimento di 1-butene ad elevata purezza da miscele idrocarburiche C₄, contenenti isobutene, n-butano, iso-butano, 1,3-butadiene, 1-butene, 2-buteni ed eventualmente anche idrocarburi C₃ e C₅, in grado di massimizzare il recupero del 1-butene grado polimerizzazione.

10 Il 1-butene è un importante intermedio petrolchimico utilizzato principalmente come comonomero nelle reazioni di polimerizzazione, in particolare nella sintesi del polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), con un mercato in continua e costante espansione all'interno di uno scenario consolidato; da qui la necessità di trovare nuovi e/o più efficienti sistemi per il suo recupero e la sua produzione in modo da poter far fronte alla costante
15 richiesta del mercato.

Sebbene una notevole varietà di tecnologie sia disponibile per ottenere questa olefina, la più comune riguarda la separazione dalle correnti idrocarburiche C₄ contenenti olefine lineari. FCC o Steam Cracking costituiscono le principali sorgenti di queste correnti come mostrato in tabella 1.

20 Dall'esame della tabella si nota che la frazione da Steam Cracking ha un contenuto di 1-butene decisamente superiore ed è quindi quella principalmente impiegata per il recupero di questa olefina.

Tabella 1

A seconda dell'efficienza degli stadi di recupero della frazione C₄, in tutte

	Steam Cracking	Steam Cracking dopo rimozione 1,3-Butadiene	FCC
Isobutene, % peso	20 – 30	20 – 50	10 – 25
1-Butene, % peso	13 – 20	20 – 50	10 – 15
1,3-Butadiene, % peso	25 – 50	0,5 – 0,001	< 0,5
Isobutano, % peso	0,5 – 2	0,5 – 3	25 – 35
2-Buteni, % peso	10 – 15	15 – 40	20 – 35
n-Butano, % peso	2 – 5	2 – 8	5 – 15

queste cariche possono essere presenti anche idrocarburi C₃ e C₅ in quantità variabile (0,5 – 10 % peso).

- 5 All'interno della frazione C₄ non è però economicamente vantaggioso separare, mediante semplice distillazione, 1-butene da butadiene ed isobutene a causa della vicinanza delle temperature di ebollizione, come mostrato nella tabella 2.

Tabella 2

	Volatilità Relativa	T eb, °C
Isobutano	1,20	- 11,7
Isobutene	1,07	- 6,9
1-Butene	1,04	- 6,3
1,3-Butadiene	1,00	- 4,4
n-butano	0,87	- 0,5
trans 2-butene	0,85	0,9
cis 2-butene	0,79	3,7

Industrialmente si ricorre quindi all'impiego di processi di rimozione del butadiene e dell'isobutene dalle correnti C₄ in modo da riuscire ad ottenere un 1-butene avente la purezza minima necessaria, riportata in tabella 3, per l'utilizzo in polimerizzazione.

5

Tabella 3

	% peso
1-Butene	> 99.5
Isobutene	0.3
Butadiene	0.005
Altri C ₄	0.2

Nel caso di cariche da Steam Cracking, la rimozione del butadiene è normalmente effettuata mediante estrazione con composti azotati oppure attraverso l'idrogenazione selettiva a buteni lineari.

10

Per la rimozione dell'isobutene viene invece utilizzata la reazione di eterificazione con il metanolo, con formazione di metil tert-butil etere (MTBE); questa reazione è, infatti, caratterizzata da una notevole semplicità ed un equilibrio termodinamico molto favorevole e tale da consentire, con una configurazione a doppio stadio di reazione, di raggiungere le elevate conversioni dell'isobutene necessarie per rientrare nelle specifiche del 1-butene grado polimerizzazione.

15

Sia in fig.1 sia in fig. 2 è riportato uno schema classico per la produzione di MTBE ed il recupero di 1-butene a partire da una carica idrocarburica C₄ da Steam Cracking nella quale il butadiene è stato preventivamente e quantitativamente rimosso.

20

In questo schema, il taglio C₄ (1) viene alimentato insieme al metanolo fresco (corrente 11) alla sezione tradizionale di eterificazione dell'isobutene (CONV 1-2), costituita da due stadi di reazione, ciascuno comprendente uno o più reattori con raffreddamento intermedio seguiti da una colonna di

frazionamento per il recupero dell'etere prodotto; la miscela ottenuta riunendo i fondi delle colonne di frazionamento dei due stadi costituisce il prodotto finale dell'impianto (MTBE) (12).

5 L'effluente dello stadio tradizionale di conversione (2), costituito principalmente dai C₄ residui e dall'alcool azeotropico, viene inviato alla sezione di recupero dell'alcool costituita da due colonne (T1) e (T2); in questa sezione il metanolo è prima separato dai C₄ e recuperato come miscela idroalcolica (3) dal fondo della colonna di lavaggio T1, quindi recuperato, ed eventualmente riciclato alla sezione di eterificazione, come distillato (10)
10 della colonna T2 il cui fondo è invece costituito da acqua (9) che è riciclata alla colonna di lavaggio.

La testa della colonna T1 (4), composta da idrocarburi C₄ e chiamata Raffinato 2, costituisce invece la carica della sezione di recupero del 1-butene in cui, attraverso le due colonne di frazionamento B1 e B2, si separa l'olefina
15 dai composti leggeri (C₃, isobutano) e da quelli pesanti (n-butano, 2-buteni e C₅).

A seconda delle concentrazioni relative dei composti leggeri e pesanti è possibile ipotizzare due differenti schemi di separazione.

Nello schema di fig. 1, l'alimentazione, derivante da un'unità Steam
20 Cracking, è caratterizzata da elevate quantità di olefine lineari per cui risulta più conveniente separare prima i composti pesanti (6) come fondo della colonna B1 e inviare la corrente di testa (5) alla colonna B2 e quindi recuperare il 1-butene come fondo (8) della colonna separando di testa i composti leggeri (7).

25 Nel caso di correnti da FCC o miste, caratterizzate da maggiori quantità di isobutano, risulta più conveniente, come mostrato in figura 2, separare il 1-butene insieme con i composti pesanti (14) come fondo della prima colonna B1 dai composti leggeri (13) e recuperare successivamente l'olefina lineare pura come distillato della colonna B2 (15) separando di fondo i composti
30 pesanti (16).

Per entrambi gli schemi la presenza nel taglio C₄ di eventuali composti

- ossigenati (acqua, metanolo, dimetiletere, MTBE e tert-butil alcool), a livello di centinaia di ppm, derivanti dalla sezione di eterificazione non costituisce un problema per la purezza del 1-butene in quanto questi composti vengono eliminati o insieme ai leggeri (acqua, metanolo e dimetiletere) oppure con i
- 5 pesanti (MTBE e tert-butil alcool).
- Chiaramente, data la vicinanza dei punti di ebollizione, recuperare completamente il 1-Butene dalla frazione C₄ risulta troppo oneroso; recuperi del 70 – 90% sono invece tipici di questa tecnologia e rappresentano un giusto compromesso tra produzione ed investimento.
- 10 Rispetto a questo scenario consolidato, a fronte di un costante aumento della richiesta di 1-butene, si è avuta una drastica riduzione del mercato di MTBE dovuta al bando parziale di questo etere negli Stati Uniti ed all'introduzione nelle benzine europee di composti ossigenati da fonti rinnovabili (biofuel) quali etanolo ed etil tert-butil etere (ETBE) al posto dello stesso MTBE.
- 15 Da qui la necessità di riconvertire gli impianti esistenti di MTBE, integrati con il recupero del 1-butene, in produzioni alternative in grado di garantire lo stesso livello di conversione dell'isobutene.
- Molte sono le possibili soluzioni tecnologiche, ma quelle economicamente più vantaggiose sono essenzialmente l'eterificazione, condotta con etanolo al
- 20 posto del metanolo e quindi produzione di ETBE, e la sintesi di prodotti altoottanici idrocarburici mediante dimerizzazione dell'isobutene.
- In realtà, è anche possibile utilizzare contemporaneamente queste due soluzioni e produrre simultaneamente entrambi i composti (ETBE e dimeri) in un unico impianto.
- 25 Entrambi questi processi hanno il grande vantaggio di poter utilizzare, salvo piccole modifiche, gli esistenti impianti di MTBE, ma presentano il grosso limite di non consentire l'ottenimento dello stesso livello di conversione del caso MTBE (quindi la specifica del 1-butene) poiché :
- nel caso dell'ETBE, a parità di condizioni operative utilizzate (rapporto
- 30 molare alcool/olefina, temperatura), l'equilibrio termodinamico (quindi la massima conversione ottenibile) è meno favorito;

○ nel caso della dimerizzazione, per convertire le ultime quantità di isobutene si perde una quantità eccessiva di 1-butene nelle reazioni di codimerizzazione e di isomerizzazione di legame.

5 Questa ultima reazione è particolarmente importante in quanto l'equilibrio termodinamico delle olefine lineari è spostato, nelle condizioni utilizzate nella dimerizzazione dell'isobutene, verso la formazione delle olefine interne (2-buteni).

10 Risulta così evidente che esiste un grande interesse per l'ottenimento di schemi di reazione innovativi e più efficienti che consentano sia di ottenere 1-butene a specifica per le reazioni di polimerizzazione che di aumentare la produttività delle unità di recupero dell'olefina ed inoltre che non esiste una soluzione scontata per tale problema.

15 Siamo ora riusciti ad ottenere un 1-butene ad elevata purezza grazie all'introduzione di una sezione aggiuntiva di conversione dell'isobutene opportunamente integrata con le esistenti sezioni di conversione e frazionamento.

20 Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per l'ottenimento di 1-butene ad elevata purezza a partire da miscele idrocarburiche C₄, contenenti isobutene, n-butano, iso-butano, 1,3-butadiene, 1-butene, 2-buteni ed eventualmente anche idrocarburi C₃ e C₅, comprende i seguenti stadi:

- conversione dell'isobutene effettuato in doppio stadio mediante eterificazione con alcool e/o dimerizzazione in presenza di alcool e/o acqua e/o etere alchilico, dove ogni stadio è costituito da uno o più reattori seguiti da una colonna di distillazione per il recupero del prodotto di reazione;
- 25 • recupero dell'eccesso di alcool nel caso di suo utilizzo nella conversione effettuata mediante eterificazione e/o mediante dimerizzazione;
- recupero del 1-butene mediante impiego di almeno due colonne di distillazione;

30 ed è caratterizzato dal fatto di utilizzare anche un ulteriore stadio di conversione, costituito da uno più reattori in serie, per il completamento della rimozione dell'isobutene.

Nell'ulteriore stadio di conversione, necessario per il raggiungimento delle specifiche commerciali, si può utilizzare la reazione di eterificazione in presenza di un alcool lineare da 1 a 5 atomi di carbonio, preferibilmente etanolo e/o metanolo, o opzionalmente anche la reazione di addizione di
5 acqua all'isobutene con formazione di tert-butil alcool (TBA).

Tale ulteriore stadio di conversione può essere posizionato subito prima della sezione di recupero del 1-butene oppure subito prima della sezione di recupero dell'alcool.

Dopo l'ulteriore stadio di conversione può essere presente una colonna di
10 distillazione per rimuovere i composti prodotti in detto ulteriore stadio, la cui presenza è consigliabile nel caso in cui questi composti costituiscano un veleno per le applicazioni successive della corrente C₄ residua.

L'inserimento di questa nuova colonna dipende dall'utilizzo finale della corrente contenente i C₄ pesanti (2-buteni e n-butano) nella quale finirebbero
15 tutti i prodotti ossigenati formati nell'ulteriore stadio di conversione; gli ossigenati infatti costituiscono dei veleni in alcuni dei tradizionali processi di trattamento di queste correnti (polimerizzazione, alchilazione e metatesi) per cui può essere necessaria la loro rimozione.

La colonna di distillazione per rimuovere i composti prodotti nell'ulteriore
20 stadio di conversione può essere alimentata con la sola corrente idrocarburica C₄, contenente 2-buteni e n-butano, uscente dalla sezione di recupero del 1-butene.

La conversione dell'isobutene in doppio stadio può essere effettuata mediante eterificazione con un alcool lineare, preferibilmente avente da 1 a 5 atomi di
25 carbonio, oppure mediante dimerizzazione selettiva in presenza di un alcool lineare, preferibilmente avente da 1 a 5 atomi di carbonio, e/o ramificato, preferibilmente avente da 3 a 6 atomi di carbonio, e/o in presenza di acqua e/o in presenza di eteri alchilici, preferibilmente aventi da 5 a 10 atomi di carbonio.

Il recupero dell'alcool in eccesso può essere effettuato attraverso un classico
30 schema a 2 colonne di cui la prima di lavaggio con acqua oppure

alternativamente mediante un sistema di assorbimento ad esempio con setacci molecolari.

Nel caso in cui la conversione in doppio stadio venga effettuata mediante dimerizzazione in presenza solo di acqua tale stadio di recupero dell'alcool non è presente.

Per eseguire le reazioni di conversione, descritte in precedenza, è possibile utilizzare una grande varietà di condizioni operative, che saranno descritte qui di seguito.

Per quanto riguarda le reazioni di eterificazione e dimerizzazione la pressione sarà preferibilmente superatmosferica per mantenere i reagenti in fase liquida, generalmente al di sotto di 5 MPa. La temperatura di reazione è preferibilmente compresa tra 30 e 120°C.

Le velocità spaziali di alimentazione delle correnti idrocarburiche devono essere preferibilmente minori di 60 h⁻¹, più preferibilmente comprese tra 1 e 40 h⁻¹. Come catalizzatori sono preferite le resine solfonate macroreticolari, come ad esempio Amberlyst 15 e Amberlyst 35 prodotte dalla Rohm & Haas. I reattori impiegati per l'eterificazione e/o la dimerizzazione possono essere "once through" o con riciclo e di tipo tubolare, adiabatico, "Boiling Point", a letto espanso o contenuti all'interno di colonne di distillazione.

Inoltre, opzionalmente, possono essere anche introdotte:

- una sezione aggiuntiva di idrogenazione selettiva del butadiene, nel caso di concentrazione superiore alle specifiche, costituita da uno o più reattori in serie e posizionata subito prima della sezione di recupero dell'olefina lineare;
- una sezione aggiuntiva di isomerizzazione di legame della corrente, contenente 2-buteni e n-butano, uscente dallo stadio di recupero del 1-butene, per aumentare la resa in olefina esterna;
- una sezione aggiuntiva di isomerizzazione di scheletro della corrente, contenente 2-buteni e n-butano, uscente dallo stadio di recupero del 1-butene, per aumentare la resa in 1-butene ed isobutene.

L'introduzione combinata della sezione aggiuntiva di idrogenazione dei dieni e dell'ulteriore stadio di conversione dell'isobutene consente inoltre di

aumentare la produzione di 1-Butene dell'impianto sfruttando la reazione di isomerizzazione di legame da 2-buteni a 1-butene; la presenza infatti di queste due nuove unità di conversione consente di superare quello che era il limite per l'applicabilità della tecnologia di isomerizzazione cioè la
5 formazione di piccole quantità (100 – 5000 ppm) di isobutene e butadiene, sufficienti però a mandare fuori specifica il 1-butene.

La prima colonna di distillazione dello stadio di recupero del 1-butene può agire anche da stabilizzatrice della sezione aggiuntiva di idrogenazione.

Le due colonne dello stadio di recupero del 1-butene possono essere integrate
10 termicamente.

La condensazione totale o parziale della corrente uscente dalla testa di una colonna dello stadio di recupero del 1-butene può fornire il calore necessario per ribollire l'altra colonna.

La condensazione totale o parziale della corrente uscente dalla testa di una
15 colonna dello stadio di recupero del 1-butene può fornire il calore necessario per ribollire sia l'altra colonna che la colonna di rimozione dei prodotti pesanti formati nello stadio aggiuntivo di conversione.

Le colonne della sezione di recupero del 1-butene possono essere integrate termicamente anche con la colonna T2 di recupero dell'alcool.

20 La condensazione parziale o totale dei vapori uscenti dalla testa della colonna T2 di recupero dell'alcool può essere utilizzata per ribollire una delle due colonne di recupero del 1-butene.

Le colonne della sezione di recupero del 1-butene possono essere integrate termicamente tra di loro ed anche con la colonna T2 di recupero dell'alcool.

25 Il calore necessario per ribollire le due colonne della sezione di recupero del 1-butene può essere fornito dalla condensazione totale o parziale dei vapori uscenti dalle teste della colonna di recupero dell'alcool e da una delle due colonne della sezione di recupero del 1-butene.

La reazione di idrogenazione selettiva dei dieni è generalmente condotta in
30 uno o più reattori in serie con raffreddamenti intermedi e nel caso di elevate concentrazioni di dieni riciclando composti inerti o poco reattivi.

L'idrogenazione è generalmente condotta con la corrente C₄ mantenuta in fase liquida a temperature comprese tra i 50 ed i 150°C e velocità spaziali di alimentazione preferibilmente minori di 40 h⁻¹.

5 I catalizzatori utilizzabili per le idrogenazioni selettive sono a base di metalli nobili, come ad esempio platino e palladio, ma opzionalmente possono essere utilizzati anche catalizzatori a base di nichel o di rame.

Per quanto riguarda le reazioni di isomerizzazione di legame sono generalmente utilizzati catalizzatori costituiti da ossidi di silicio, alluminio e di altri metalli (EP-4814542) mentre per l'isomerizzazione di scheletro si
10 possono utilizzare catalizzatori costituiti da ossidi di alluminio e boro (US-5600054).

Per entrambe le reazioni di isomerizzazione, le velocità spaziali di alimentazione delle correnti idrocarburiche devono essere preferibilmente minori di 40 h⁻¹, più preferibilmente comprese tra 1 e 20 h⁻¹, le temperature di
15 reazione comprese tra i 400 ed i 600°C mentre i reattori utilizzati sono di solito adiabatici a letto fisso o espanso.

Per illustrare più chiaramente la presente invenzione vengono di seguito mostrate una serie di realizzazioni di schemi di impianto, avvalendoci delle figg. 3-14, che non devono essere considerati una limitazione dell'invenzione
20 stessa.

Nel caso di correnti C₄ che non rispettino i requisiti sulla specifica dell'isobutene residuo (come nel caso di un revamping da MTBE ad ETBE) è necessario inserire, tra le due sezioni esistenti, una sezione aggiuntiva di conversione(CONV 3).

25 Nella configurazione più semplice, mostrata nelle figure 3 e 4, la sezione di conversione a doppio stadio (CONV 1-2), rispetto allo schema tradizionale di fig. 1 e 2, rimane inalterata con le sole modifiche dell'etanolo fresco alimentato (17) al posto del metanolo e l'ETBE (corrente 18) ottenuto come prodotto al posto dell'MTBE, mentre gli idrocarburi C₄ residui (4) vengono
30 addizionati di alcool fresco (19) ed inviati (20) alla sezione aggiuntiva di conversione (CONV 3), costituita da uno o più reattori, nella quale

l'isobutene residuo viene convertito fino al raggiungimento della specifica prevista per il 1-butene.

La corrente (21) uscente dalla sezione aggiuntiva è quindi inviata, ad una nuova colonna di frazionamento T3, per la separazione del prodotto di CONV3 (corrente 22) che può essere riunito alla corrente (18). Il distillato della T3 (23) costituisce la carica alla sezione di separazione del 1-butene che può essere recuperato come testa (15) (fig. 3) o come fondo (8) (fig. 4) della colonna B2.

Chiaramente se non esiste una specifica sul contenuto di ossigenati nella corrente costituita dai C_4 pesanti che lascia l'unità, corrente (16) di fig. 3 e corrente (6) di fig. 4, la colonna T3 non è più necessaria.

La sezione aggiuntiva di conversione può essere integrata in maniera molto più efficace con l'esistente sezione di eterificazione con un sorprendente miglioramento sia della flessibilità operativa che della qualità dei prodotti.

Un esempio di questa integrazione è riportato nelle figure 5 e 6 in cui la sezione aggiuntiva di conversione CONV 3 è collocata prima della colonna di lavaggio T1 in modo da trattare direttamente la miscela C_4 – etanolo (2) uscente dalla sezione di conversione tradizionale CONV 1-2.

Con questa configurazione l'alcool è già presente nella corrente da eterificare (non è più strettamente necessaria una sua aggiunta) ed è possibile recuperarne l'eccesso nella colonna di lavaggio T1 evitando così le sue perdite con i leggeri, corrente (13) di fig. 3 o corrente (7) di fig. 4, che invece si avevano con le configurazioni precedenti.

Una volta rimosso l'alcool, i C_4 (corrente 4), con il corretto contenuto di isobutene per un 1-butene grado polimerizzazione, sono prima alimentati alla colonna T3, per eliminare il prodotto di CONV 3 (22), quindi inviati alla sezione di frazionamento dove il 1-butene può essere recuperato sia come fondo (8) di fig. 5 che alternativamente come testa (15) di fig. 6 della colonna B2.

L'integrazione può diventare però ancora più vantaggiosa se si posiziona la colonna T3 dopo la sezione di recupero del 1-butene come mostrato nelle

figure 7 e 8.

In questo caso infatti, i C_4 (4) uscenti dalla colonna di lavaggio T1 sono inviati direttamente alla sezione di recupero del 1-butene che può essere ottenuto come distillato (15) di fig. 7 o come fondo (8) di fig. 8 della colonna B2. La corrente dei C_4 pesanti (16) di fig. 7 o (6) di fig. 8, contenente principalmente 2-buteni e n-butano, è invece inviata alla colonna T3 per il recupero degli eteri prodotti (22) in CONV 3.

Con questa configurazione quindi, la colonna T3 è alimentata con la sola frazione pesante, che costituisce circa il 50% dell'intera carica (4) uscente dalla sezione di lavaggio, con evidenti vantaggi sia in termini di investimento che di consumi.

Le colonne B1 e B2 della sezione di separazione possono inoltre essere indipendenti tra loro (con ribollitori e condensatori separati) oppure integrate termicamente con il calore necessario per ribollire una colonna che è fornito dalla condensazione di parte della corrente di testa uscente dall'altra.

Questa particolare soluzione tecnologica può essere opzionalmente utilizzata anche per migliorare ulteriormente l'integrazione tra la sezione di recupero del 1-butene e la colonna di rimozione dei prodotti di CONV 3. Nel caso della configurazione di figura 7, ad esempio, è possibile utilizzare la corrente gassosa proveniente dalla testa della colonna B2 per ribollire non solo la colonna B1 ma anche la T3 con evidente risparmio di consumi. Chiaramente questo tipo di soluzione è applicabile anche agli altri esempi riportati nell'invenzione.

Un ulteriore esempio di integrazione termica si può realizzare tra la sezione di recupero del 1-butene e la colonna di recupero dell'alcool T2. In questo caso infatti il calore necessario per ribollire le due colonne della sezione di recupero del 1-butene può essere fornito dalla condensazione totale o parziale dei vapori uscenti dalla testa della colonna di recupero dell'alcool e da una delle due colonne della sezione di recupero del 1-butene.

Nel caso che le correnti C_4 non rispettino invece anche i requisiti sulla specifica del 1,3-butadiene è necessario introdurre una sezione di

idrogenazione selettiva prima della sezione di recupero del 1-butene.

L'idrogenazione, nella sua tradizionale configurazione, è costituita da uno o più reattori posti in serie con raffreddamento intermedio, seguiti da una colonna, detta stabilizzatrice, che ha lo scopo di rimuovere l'eccesso di idrogeno dai C₄.

Anche in questo caso l'integrazione tra l'idrogenazione selettiva e la sezione di recupero del 1-butene consente di semplificare lo schema di reazione, evitando l'introduzione della stabilizzatrice, e ridurre così i costi.

In questa nuova configurazione infatti, come mostrato in fig. 9, gli idrocarburi C₄ (23) uscenti dalla colonna T3 di rimozione dei composti ossigenati, prodotti in CONV 3 e che potrebbero fungere da veleni per il catalizzatore di idrogenazione, sono inviati (25) insieme all'idrogeno (24) alla sezione di idrogenazione H1. L'effluente di questa sezione (26) è quindi inviato direttamente alla prima colonna di separazione B1 che funziona da anche da stabilizzatrice poiché consente di recuperare nel distillato (13) oltre ai composti leggeri anche l'idrogeno in eccesso. Il 1-butene è invece recuperato dalla testa (15) della colonna B2.

Nella configurazione, riportata in fig. 10, il 1-butene è recuperato come distillato (15) della colonna B2 il cui fondo (16), contenente principalmente 2-buteni e n-butano, costituisce l'alimentazione della sezione di isomerizzazione di legame ISO 1 dove i 2-buteni vengono selettivamente convertiti a 1-butene (fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico) a temperature comprese tra 400 e 600°C.

La miscela uscente (27) da questa sezione viene parzialmente spurgata (28), per evitare il possibile accumulo degli inerti saturi, ed è prima inviata (29) allo stadio CONV 3 e quindi inviata (23), dopo rimozione completa degli ossigenati in T1 e T3, allo stadio di idrogenazione in modo da rimuovere in maniera quantitativa prima l'isobutene e dopo il butadiene.

Nel caso che nella sezione di isomerizzazione si utilizzi un catalizzatore estremamente selettivo e capace di limitare la formazione del butadiene, rendendo di fatto inutile l'inserimento della sezione di idrogenazione, si

possono impiegare le configurazioni alternative riportata nelle figure 11 e 12 in cui la colonna T3, di rimozione degli ossigenati formati in CONV 3, non tratta l'intera carica C_4 ma solamente la corrente ridotta (16) di fig. 11 e (6) di fig. 12, contenente principalmente 2-buteni e n-butano.

5 Uno schema di impianto ancora più completo è quello mostrato in figura 13 che prevede l'introduzione di una sezione di isomerizzazione di scheletro ISO 2 dei 2-buteni in modo da aumentare anche la produzione di ETBE oltre a quella di 1-butene.

10 In questo caso quindi, la corrente (16), contenente principalmente 2-buteni e n-butano, prelevata dal fondo della colonna B2 di recupero del 1-butene (15), è inviata alla sezione di isomerizzazione di scheletro ISO-2; il prodotto isomerizzato (30) (arricchito in isobutene e 1-butene in accordo all'equilibrio termodinamico) viene parzialmente spurgato (corrente 31), per evitare accumulo degli inerti saturi, e quindi inviato (32) alla sezione di conversione
15 CONV 1-2 dell'impianto di produzione ETBE. Anche in questo caso la contemporanea presenza delle due sezioni di conversione aggiuntive CONV 3 e H1 consente di ottenere un 1-butene a specifica.

Infine, nella figura 14, è riportato uno schema di processo in cui è sempre presente l'isomerizzazione di scheletro, ma la sezione di conversione
20 dell'isobutene CONV 1-2 è invece costituita da una dimerizzazione selettiva realizzata mediante impiego di ossigenati come moderatori dell'acidità del catalizzatore.

Nel caso specifico della figura 14, utilizzando come moderatore una miscela di alcool (metanolo) ed etere (MTBE), in accordo a quanto riportato nel
25 brevetto GB 2325237, è necessario introdurre anche una nuova colonna T4 per il trattamento della corrente (33) che, nel caso della reazione di dimerizzazione dell'isobutene, risulta costituita da una miscela MTBE / dimeri-trimeri dell'isobutene. Il distillato (18) di T4 contenente MTBE è riciclato alla sezione CONV 1-2 mentre il fondo (34) contenente dimeri e
30 trimeri è il prodotto dell'impianto.

In questo particolare schema per completare la conversione dell'isobutene,

evitando al tempo stesso una perdita eccessiva del 1-butene nelle reazioni di codimerizzazione ed isomerizzazione a 2-buteni, è conveniente utilizzare la reazione di eterificazione a MTBE (CONV 3) aggiungendo alla corrente (2) di C₄ uscenti dalla sezione CONV 1-2 dell'altro metanolo (11), qualora la sua

5 concentrazione non fosse sufficiente.

La miscela uscente da CONV 3 è poi inviata nell'ordine: alla colonna di lavaggio T1 (corrente 13), alla colonna di rimozione dei prodotti ossigenati T3 (corrente 4) all'idrogenazione H1 (corrente 23) ed infine alla sezione di frazionamento (corrente 26). Il 1-butene è recuperato come distillato (15)

10 dalla colonna B2 mentre il fondo (16) di questa colonna costituisce la carica della sezione della sezione di isomerizzazione ISO 2. Il fondo (22) della colonna T3 contenente MTBE prodotto in CONV 3, può essere riciclato alla sezione CONV 1-2, per compensare eventuali perdite di etere nell'impianto, o alternativamente utilizzato in altri modi.

Opzionalmente nell'ultima sezione di reazione CONV 3, per completare la conversione dell'isobutene può essere utilizzata la reazione di addizione di acqua; in questo modo l'isobutene viene trasformato in TBA, che, nelle sezioni di purificazione, ha un comportamento analogo all'etere ed è quindi recuperato come fondo della colonna T3 negli schemi precedenti.

20 Vengono ora forniti alcuni esempi aventi lo scopo di meglio illustrare l'invenzione essendo tuttavia inteso che essa non è affatto ad essi limitata.

Esempio 1

Questo esempio evidenzia i limiti di un impianto di recupero del 1-butene, avente una configurazione simile a quella riportata in figura 1, nel caso in cui

25 nella sezione di conversione dell'isobutene (reazione di eterificazione) si usi etanolo al posto di metanolo.

Nell'ipotesi di alimentare di 100 Kg/ora di carica C₄ (corrente 1 di figura 1) avente la seguente composizione:

- 16 -

Isobutene	46 % peso
1-Butene	30 % peso
iso + n-Butano	8 % peso
2-Buteni	15 % peso
C ₃ e C ₅	1 % peso

ed utilizzare per la rimozione dell'isobutene una configurazione impiantistica di eterificazione a doppio stadio, è possibile ottenere conversioni dell'isobutene del 99.8% nel caso di produzione di MTBE ma solo del 99% nel caso ETBE, come evidenziato nella tabella 4.

5

Tabella 4

	Caso: Metanolo	Caso: Etanolo
MTBE, Kg/h	72,1	-----
ETBE, Kg/h	-----	83,0
Isobutene conversione, %	99,8	99,0
Isobutene in C ₄ residuo, %	0,17	0,83
Isobutene in 1-Butene, % peso	0,30	1,47

10

Passando quindi da metanolo ad etanolo si ha un aumento netto della produzione globale di etere, dovuto all'effetto del maggiore peso molecolare dell'etanolo, però la conversione totale dell'isobutene diminuisce con conseguente incremento della concentrazione dell'isobutene nei C₄ residui e produzione di un 1-butene fuori specifica.

Esempio 2

15

Questo esempio illustra invece come l'uso del procedimento della presente invenzione consenta di mantenere costante la conversione dell'isobutene nel passaggio da MTBE a ETBE e quindi di continuare a produrre un 1-butene grado polimerizzazione.

L'utilizzo infatti di una sezione aggiuntiva di conversione dell'isobutene, in accordo a quanto mostrato nella figura 3, consente, rispetto ad un tradizionale caso MTBE, di aumentare leggermente sia la produzione di etere che la conversione dell'isobutene e di conseguenza riuscire ad ottenere anche un 1-butene con un più elevato grado di purezza come mostrato nella tabella 5.

Tabella 5

	Sintesi MTBE Figura 1	Sintesi ETBE modificata Figura 3
Isobutene conversione, %	99,80	99,84
Etere, Kg/h	72,1	83,7
Isobutene in C ₄ residuo, %	0,17	0,14
Isobutene in 1-Butene, % peso	0,30	0,25

Esempio 3

Questo esempio mostra la possibile integrazione di un classico schema di recupero del 1-butene (eterificazione + frazionamento) con le sezioni aggiuntive di conversione dell'isobutene ed isomerizzazione di scheletro della corrente dei C₄ pesanti, contenente principalmente da 2-buteni e n-butano. Si considera quindi sempre un'alimentazione di 100 Kg/ora di carica C₄, avente la seguente composizione,

Isobutene	46,0 % peso
1-Butene	30,0 % peso
iso + n-Butano	8,0 % peso
2-Buteni	15,0 % peso
1,3-Butadiene	0,1 % peso
C ₃ e C ₅	1,0 % peso

uno schema di reazione analogo a quello riportato nella figura 13 ed un recupero abbastanza elevato (90 %) di 1-butene; valore quasi limite nella pratica industriale per questa tecnologia.

Con questo nuovo schema è quindi possibile, mantenendo inalterate le specifiche di qualità dei prodotti, riuscire ad aumentare sia la produzione di ETBE che quella di 1-butene come mostrato nella tabella 6; chiaramente è necessario eseguire uno spurgo contenuto (30 %) della corrente inviata alla sezione di isomerizzazione per evitare l'accumulo degli idrocarburi saturi inerti.

Tabella 6

La presenza dell'unità di idrogenazione selettiva assicura il rispetto della

	ETBE 3 stadi Figura 3	ETBE 3 stadi + isom. Scheletro Figura 13
Conv. Isobutene	99,84	99,84
ETBE, Kg/h	83,7	92,2
Isobutene in C ₄ residuo, %	0,14	0,09
Isobutene in 1-Butene, % p	0,25	0,22
1-Butene prodotto, Kg/h	27,1	30,1

specifiche del 1-butene anche per quello che riguarda il contenuto di butadiene come mostrato in tabella 7.

Tabella 7

1,3-Butadiene in corrente 1, % peso	0,100
1,3-Butadiene in corrente 15, % peso	0,120
1,3-Butadiene in corrente 18, % peso	0,001
1,3-Butadiene in 1-Butene, % peso	0,002

RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per l'ottenimento di butene-1 ad elevata purezza a partire da miscele idrocarburiche C₄ contenenti isobutene, n-butano, isobutano, 1,3-butadiene, 1-butene, 2-buteni comprendente i seguenti stadi:
- conversione dell'isobutene effettuato in doppio stadio mediante eterificazione con alcool e/o dimerizzazione in presenza di alcool e/o acqua e/o etere, dove ogni stadio è costituito da uno o più reattori seguiti da una colonna di distillazione per il recupero del prodotto di reazione;
 - recupero dell'eccesso di alcool nel caso di suo utilizzo nella conversione effettuata mediante eterificazione e/o mediante dimerizzazione;
 - recupero del 1-butene mediante impiego di almeno due colonne di distillazione;
- caratterizzato dal fatto di utilizzare anche un ulteriore stadio di conversione, costituito da uno più reattori in serie, per il completamento della rimozione dell'isobutene.
- 2) Procedimento come da rivendicazione 1 dove a valle dell'ulteriore stadio di conversione è presente una colonna di distillazione per rimuovere i composti prodotti in detto ulteriore stadio.
- 3) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la reazione di eterificazione viene effettuata con un alcool lineare.

- 4) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la reazione di dimerizzazione è una reazione di dimerizzazione selettiva dell'isobutene effettuata in presenza di un alcool lineare e/o ramificato e/o un etere alchilico.
- 5) Procedimento come da rivendicazione 4 dove l'alcool ramificato ha un numero di atomi di carbonio tra 3 e 6.
- 6) Procedimento come da rivendicazione 4 dove l'etere alchilico ha un numero di atomi di carbonio compreso fra 5 e 10.
- 7) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la rimozione dell'isobutene nella sezione aggiuntiva di conversione è effettuata per reazione con un alcool lineare.
- 8) Procedimento come da rivendicazioni 3 o 4 o 7 dove l'alcool lineare ha un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 5.
- 9) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la rimozione dell'isobutene nella sezione aggiuntiva di conversione è effettuata per reazione con acqua.
- 10) Procedimento come da rivendicazione 1 dove il recupero dell'alcool è effettuato utilizzando due colonne di cui la prima di lavaggio con acqua.
- 11) Procedimento come da rivendicazione 1 dove il recupero dell'alcool è effettuato attraverso un sistema di assorbimento con setacci molecolari.
- 12) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'ulteriore stadio di conversione è posizionato subito prima della sezione di recupero del 1-butene.

- 13) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'ulteriore stadio di conversione è posizionato subito prima della sezione di recupero dell'alcool.
- 14) Procedimento come da rivendicazione 2 dove la colonna di distillazione per rimuovere i composti prodotti nell'ulteriore stadio di conversione è
5 posizionata subito dopo tale stadio.
- 15) Procedimento come da rivendicazione 2 dove la colonna di distillazione per rimuovere i composti prodotti nell'ulteriore stadio di conversione, è alimentata con la sola corrente idrocarburica C₄, contenente 2-buteni e
10 n-butano, uscente dalla sezione di recupero del 1-butene.
- 16) Procedimento come da rivendicazione 1 dove una sezione aggiuntiva di idrogenazione selettiva dei dieni, costituita da uno o più reattori, è inserita subito prima della sezione di recupero del 1-butene.
- 17) Procedimento come da rivendicazione 16 in cui la prima colonna di
15 distillazione dello stadio di recupero del 1-butene agisce anche da stabilizzatrice della sezione aggiuntiva di idrogenazione.
- 18) Procedimento come da rivendicazione 1 dove una sezione aggiuntiva di isomerizzazione di legame della corrente, contenente 2-buteni e n-butano, uscente dalla sezione di recupero del 1-butene, è inserita .
- 19) Procedimento come da rivendicazione 1 dove una sezione aggiuntiva di
20 isomerizzazione di scheletro della corrente, contenente 2-buteni e n-butano, uscente dalla sezione di recupero del 1-butene, è inserita.
- 20) Procedimento come da rivendicazione 1 dove le colonne della sezione di recupero del 1-Butene sono integrate termicamente.
- 21) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la condensazione totale o
25 parziale della corrente uscente dalla testa di una colonna dello stadio di

recupero del 1-butene fornisce il calore necessario per ribollire l'altra colonna.

- 5 22) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la condensazione totale o parziale della corrente uscente dalla testa di una colonna della sezione di recupero del 1-butene fornisce il calore necessario per ribollire sia l'altra colonna che la colonna di rimozione dei prodotti pesanti formati nello stadio aggiuntivo di conversione.
- 10 23) Procedimento come da rivendicazioni 10 e 20 dove le colonne della sezione di recupero del 1-butene sono integrate termicamente anche con la colonna (T2) di recupero dell'alcool.
- 24) Procedimento come da rivendicazione 23 dove la condensazione parziale o totale dei vapori uscenti dalla testa della colonna (T2) di recupero dell'alcool viene utilizzata per ribollire una delle due colonne di recupero del 1-butene.
- 15 25) Procedimento come da rivendicazione 24 dove il calore necessario per ribollire le due colonne della sezione di recupero del 1-butene viene fornito dalla condensazione totale o parziale dei vapori uscenti dalle teste della colonna di recupero dell'alcool e da una delle due colonne della sezione di recupero del 1-butene.
- 20

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

- 1) Process for obtaining high-purity 1-butene from C4 hydrocarbon mixtures, containing isobutene, n-butane, iso-butane, 1,3-butadiene, 1-butene, 2-butenes
5 comprising the following stages:
- isobutene conversion carried out in a double stage through etherification with alcohol and/or dimerization in presence of alcohol and/or water and/or ether, wherein each stage consists of one or more reactors
10 followed by a distillation column for the recovery of the reaction product;
 - recovery of alcohol in excess should it be used in the conversion carried out through etherification and/or dimerization ;
 - 15 - 1-butene recovery using at least two distillation columns;
characterised in that it also uses a further conversion stage, comprised of one or more reactors in series, for completing the isobutene removal.
- 20 2) Process according to claim 1, wherein there is provided a distillation column downstream of the further conversion stage, for removing the compounds produced in said further stage.
- 3) Process according to claim 1, wherein the
25 etherification reaction is carried out with a linear alcohol.
- 4) Process according to claim 1, wherein the dimerization reaction is a isobutene selective dimerization reaction carried out in presence of a
30 linear and/or branched alcohol and/or an alkyl ether.
- 5) Process according to claim 4, wherein the

branched alcohol has a number of carbon atoms in the range of 3 to 6.

6) Process according to claim 4, wherein the alkyl ether has a number of carbon atoms in the range of 5 to 10.

7) Process according to claim 1 wherein in the additional conversion section the isobutene removal is carried out through reaction with a linear alcohol.

8) Process according to claims 3 or 4 or 7, wherein the linear alcohol has a number of carbon atoms comprised between 1 and 5.

9) Process according to claim 1 wherein the isobutene removal in the additional conversion section is carried out through reaction with water.

10) Process according to claim 1 wherein the alcohol recovery is carried out using two columns, the first of which is a washing column with water.

11) Process according to claim 1 wherein the alcohol recovery is carried out through an absorption system with molecular sieves.

12) Process according to claim 1 wherein the further conversion stage is arranged immediately after the 1-butene recovery section.

13) Process according to claim 1 wherein the further conversion stage is arranged immediately before the alcohol recovery section.

14) Process according to claim 2, wherein the distillation column to remove the compounds produced in the further conversion stage is arranged immediately downstream of such stage.

15) Process according to claim 2, wherein the distillation column to remove the compounds produced in

- 3 -

the further conversion stage is fed only with the C4 hydrocarbon stream containing 2-butenes and n-butane, exiting from the 1-butene recovery section.

16) Process according to claim 1 wherein the
5 additional diene selective hydrogenation stage, consisting of one or more reactors, is provided immediately upstream of the 1-butene recovery section.

17) Process according to claim 16, wherein the first
10 distillation column of the 1-butene recovery stage also operates as stabilizer for the additional hydrogenation section.

18) Process according to claim 1 wherein there is
15 provided an additional bond isomerization section of the stream containing 2-butenes and n-butane, exiting from the 1-butene recovery section.

19) Process according to claim 1, wherein there is
provided an additional backbone isomerization section of the stream containing 2-butenes and n-butane, exiting from the 1-butene recovery section.

20) 20) Process according to claim 1 wherein the columns
of the 1-butene recovery section are thermally integrated.

21) Process according to claim 1 wherein the total or
25 partial condensation of the stream coming from the top of a column of the 1-butene recovery stage provides the reboiler heat necessary for the other column.

22) Process according to claim 1 wherein the total or
partial condensation of the stream coming from the top
30 of a column of the 1-butene recovery section provides the reboiler heat necessary both for the other column and for the column for the removal of the heavy products formed in the additional conversion stage.

- 4 -

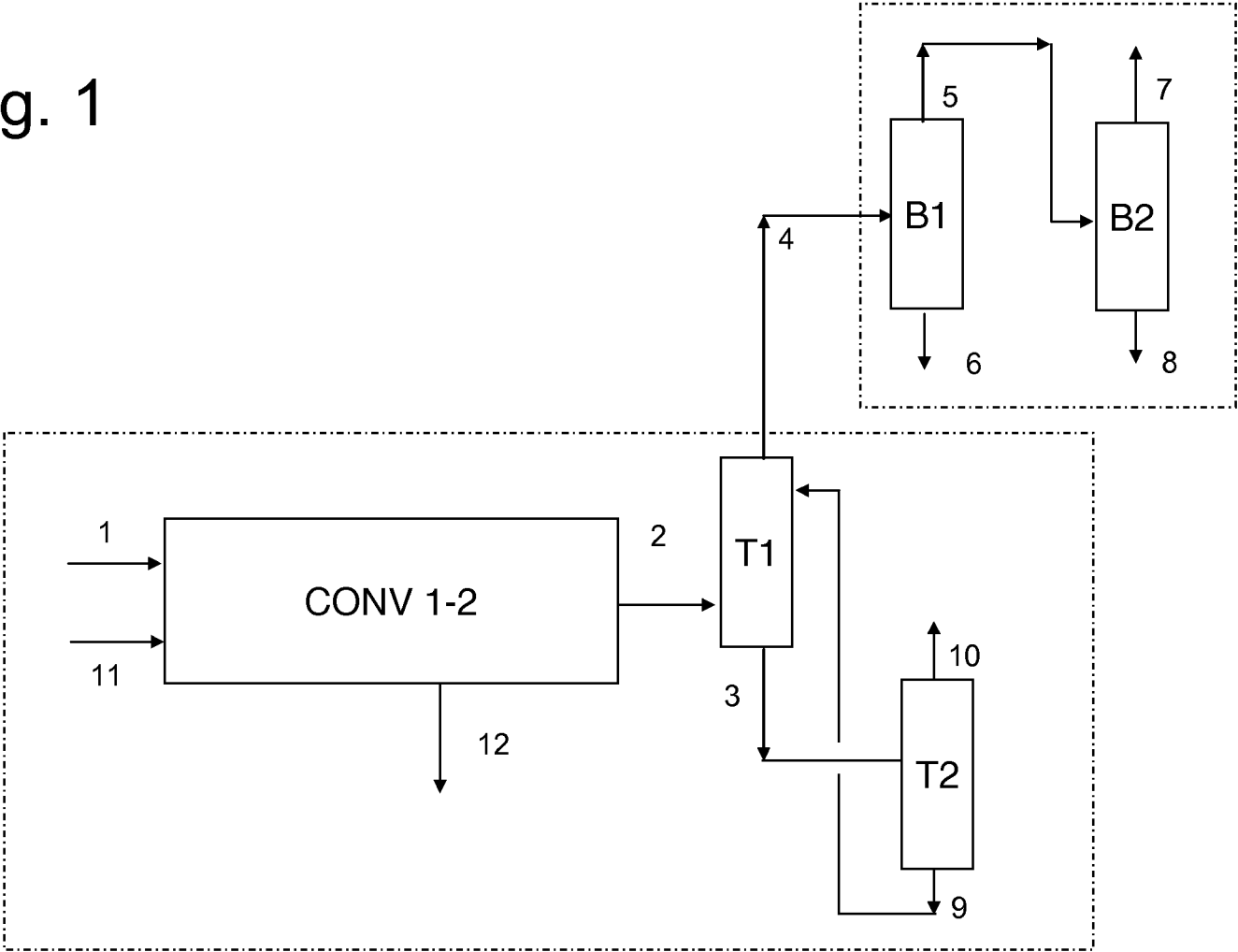
23) Process according to claims 10 and 20, wherein the 1-butene recovery section columns are thermally integrated also with the alcohol recovery column (T2).

24) Process according to claim 23, wherein the
5 partial or total condensation of the vapours exiting from the top of the alcohol recovery column (T2) is used for the reboiler of one of the two 1-butene recovery columns.

25) Process according to claim 24, wherein the
10 reboiler heat for the two columns of the 1-butene recovery section is provided by the total or partial condensation of the vapours exiting from the top of the alcohol recovery column and from one of the two 1-butene recovery section columns.

15

Fig. 1



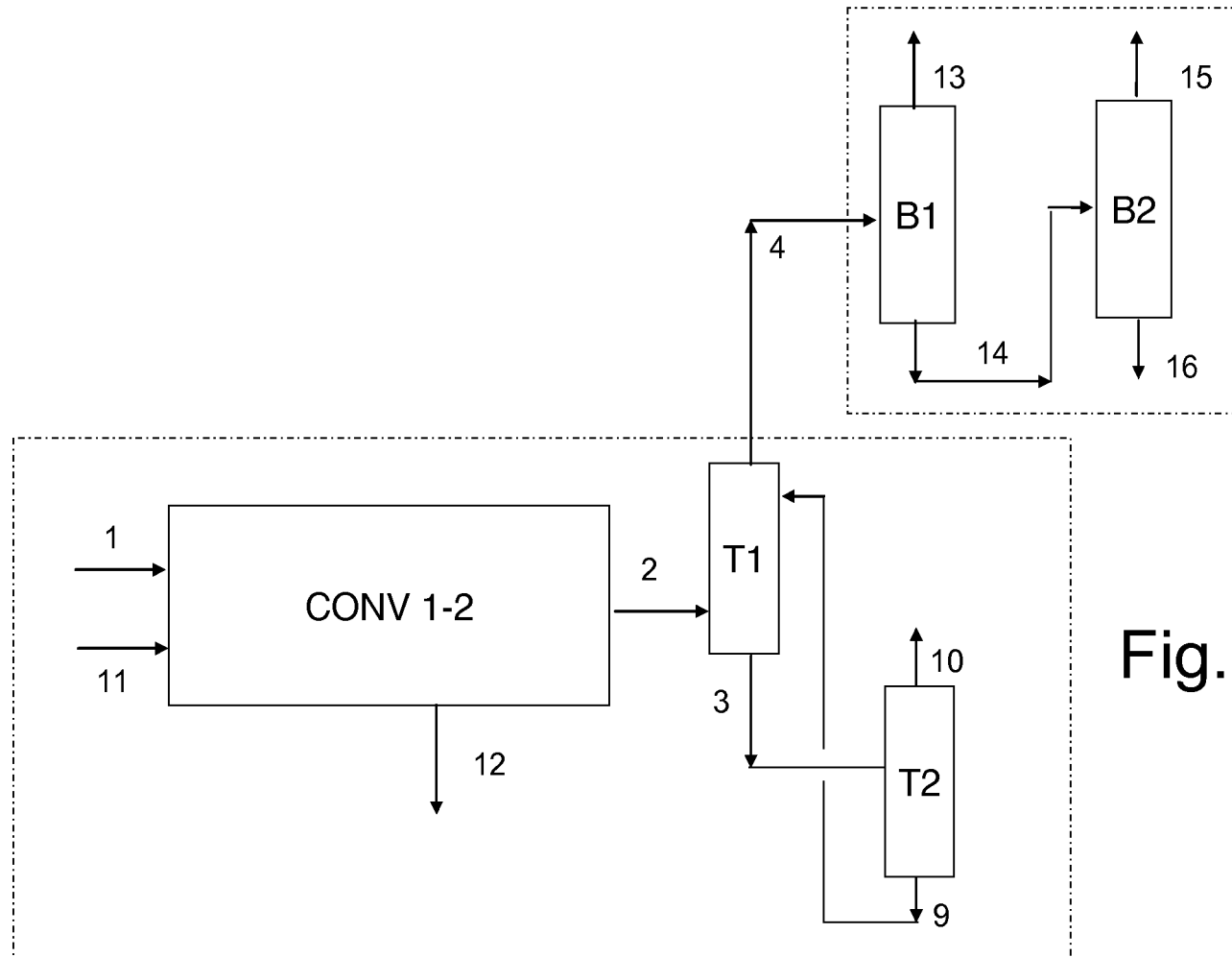


Fig. 2

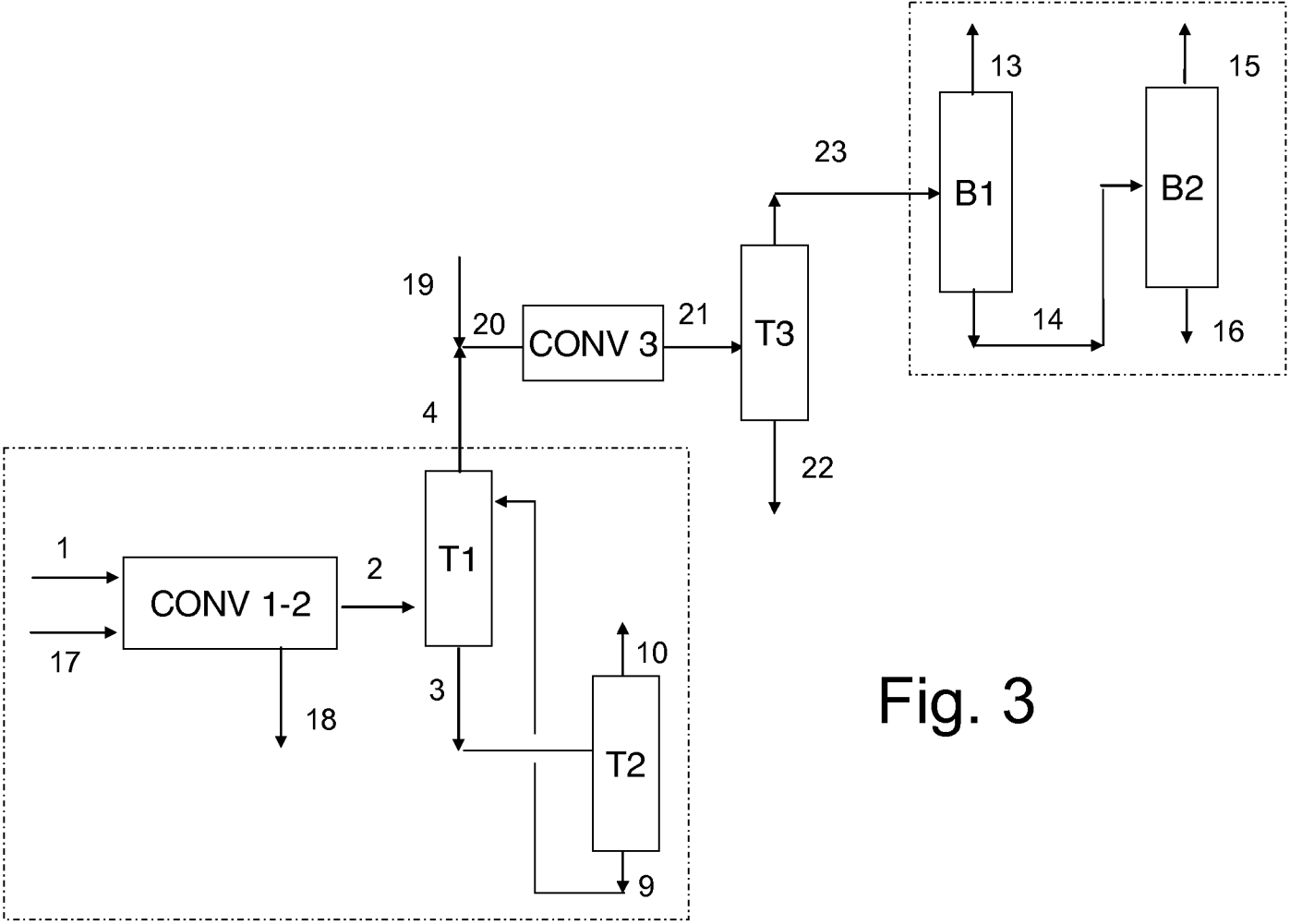


Fig. 3

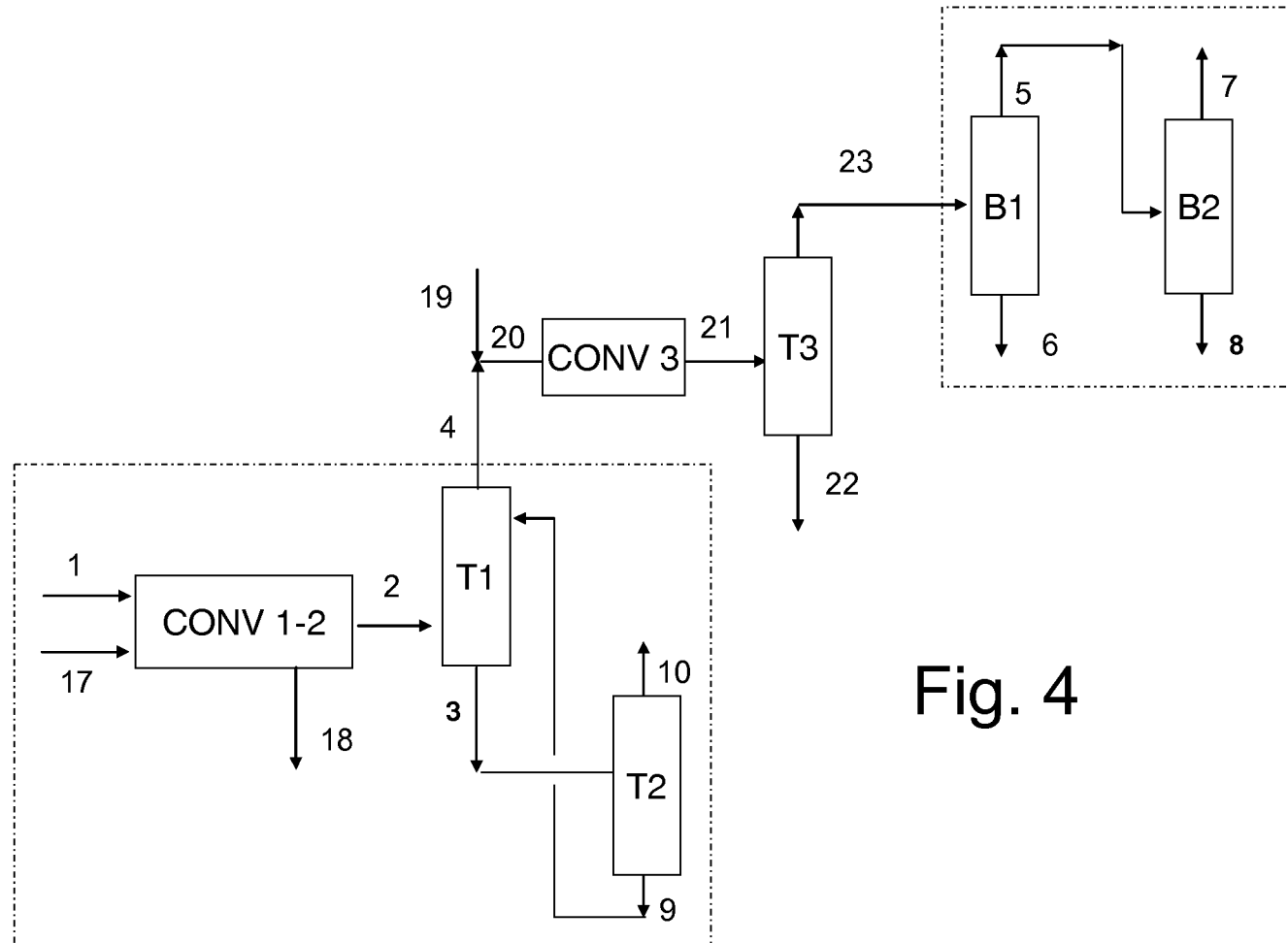


Fig. 4

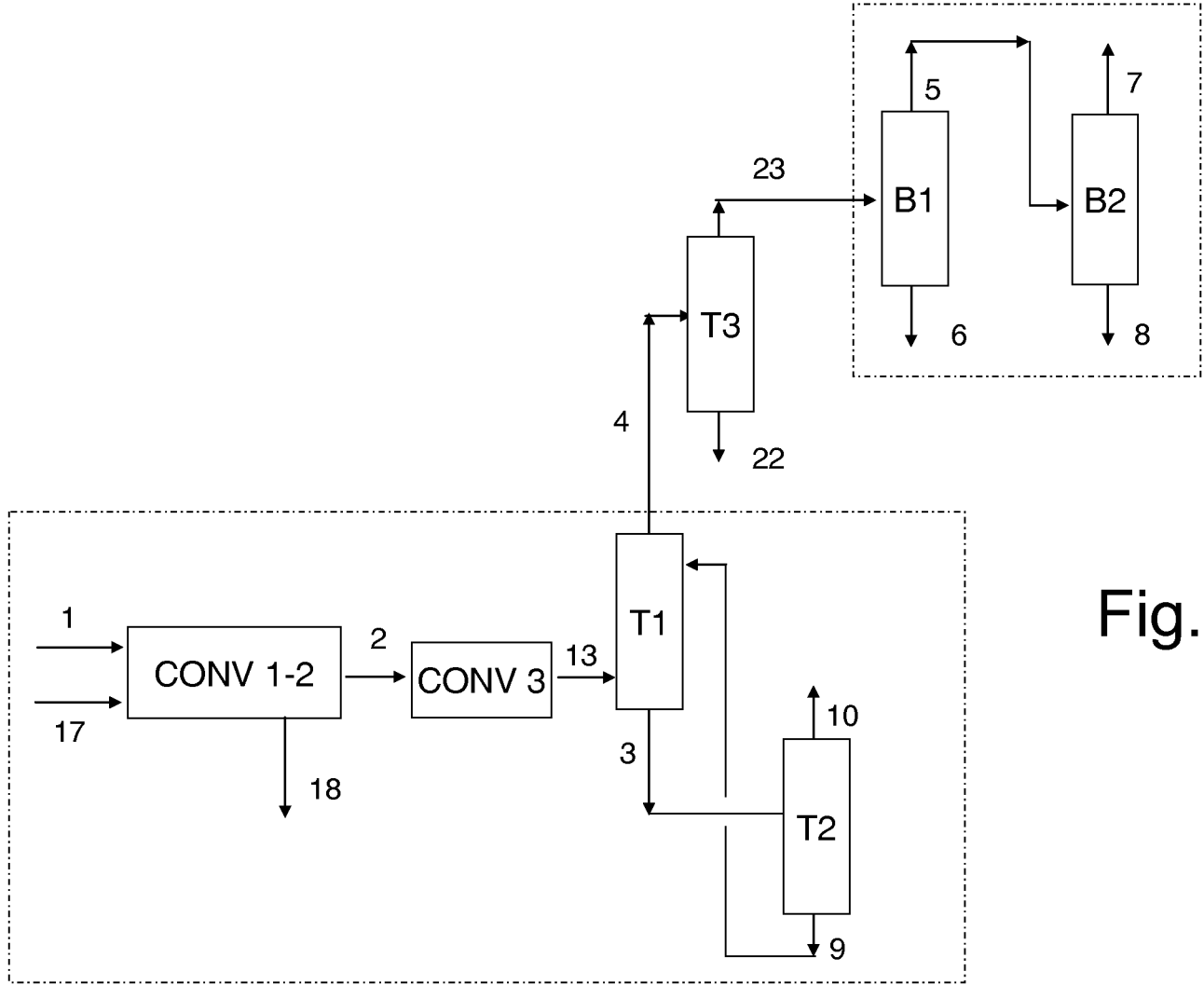


Fig. 5

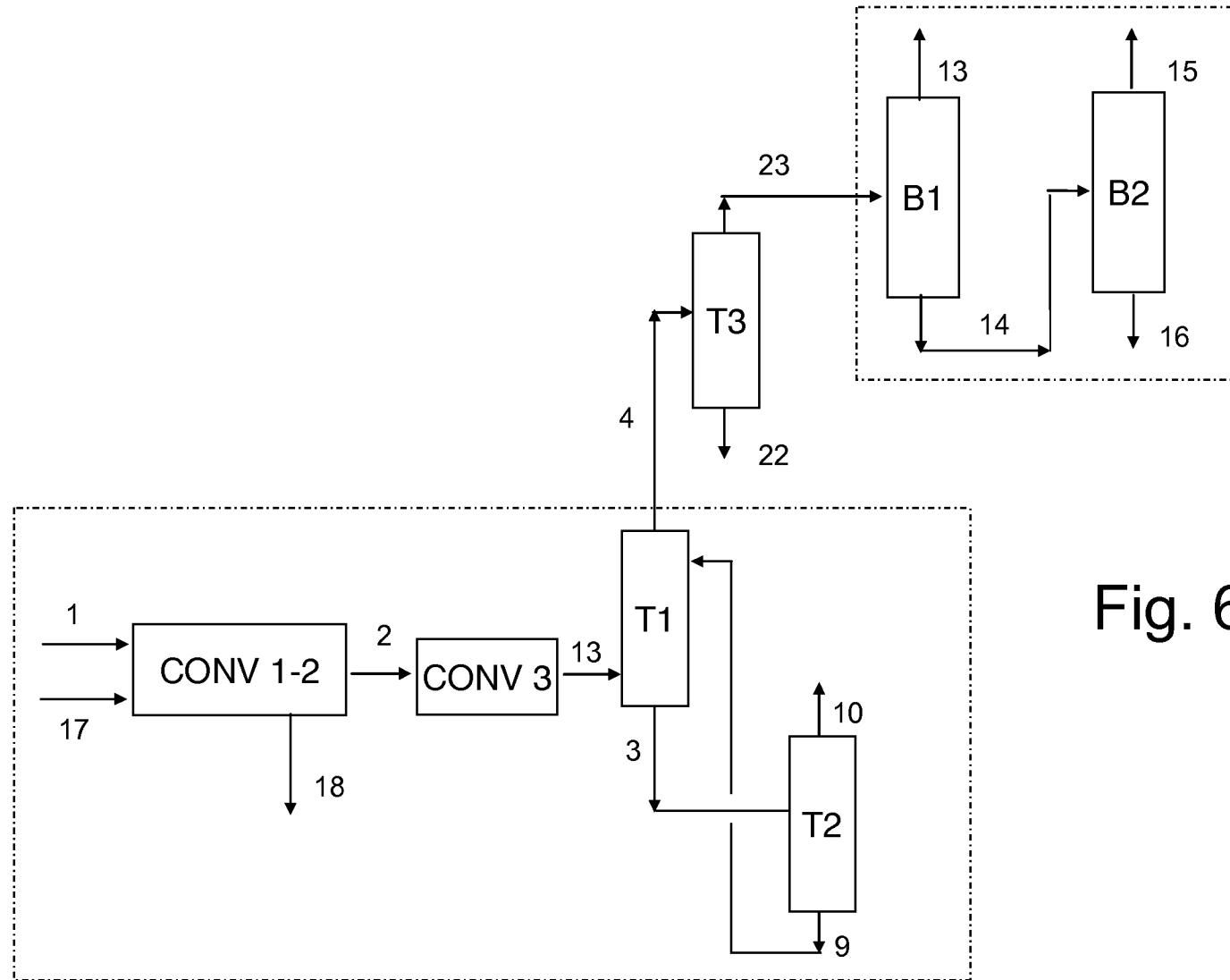


Fig. 6

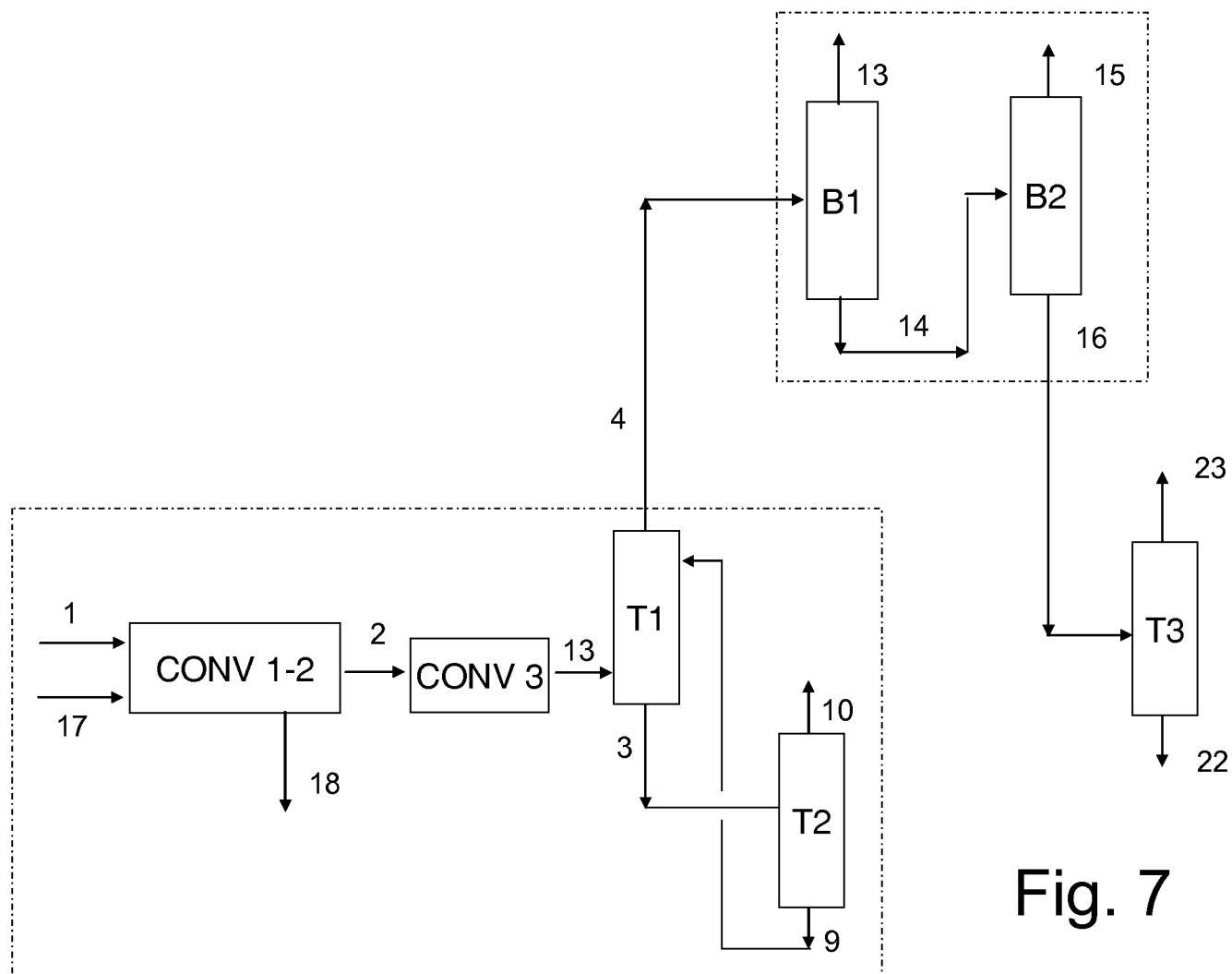


Fig. 7

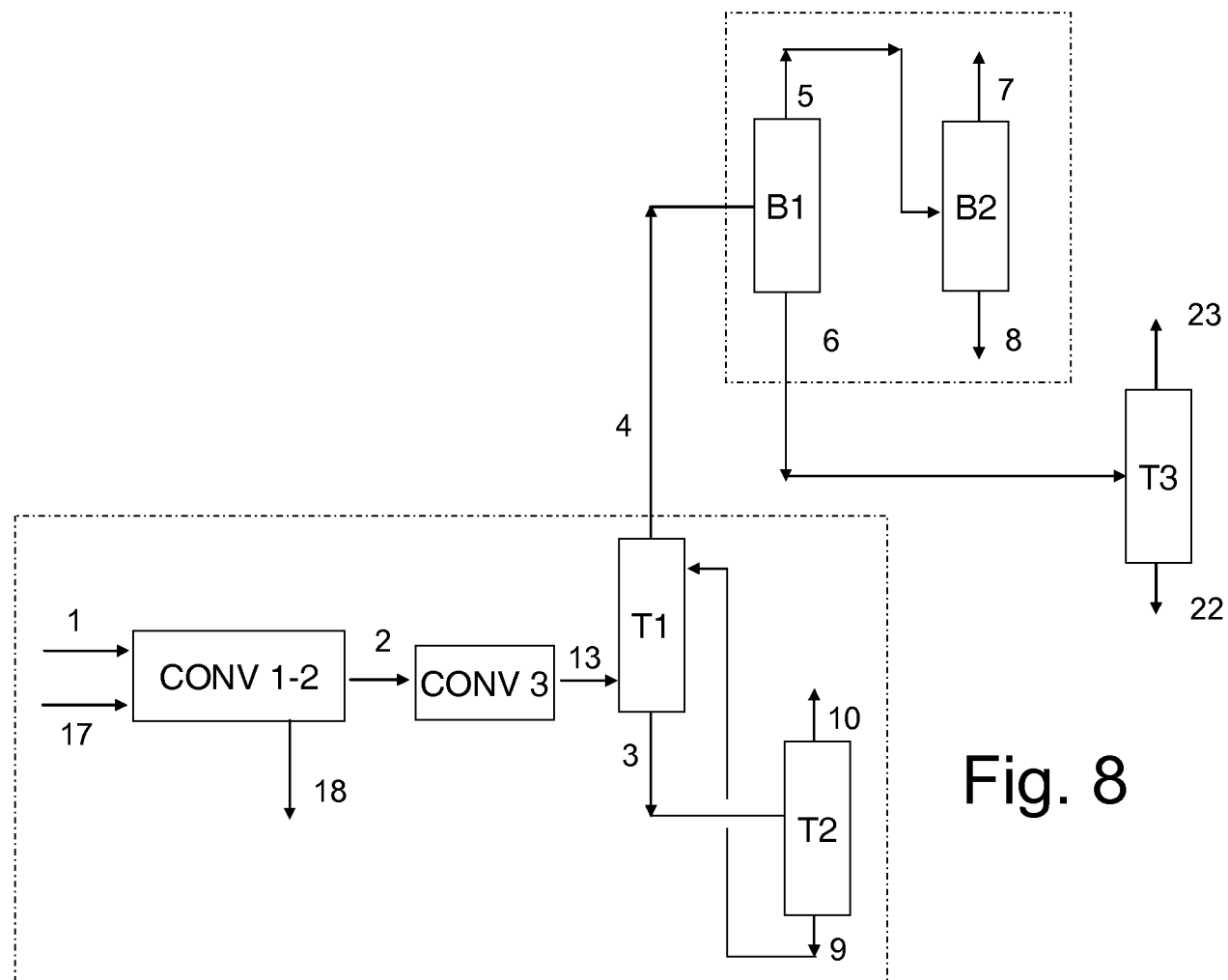


Fig. 8

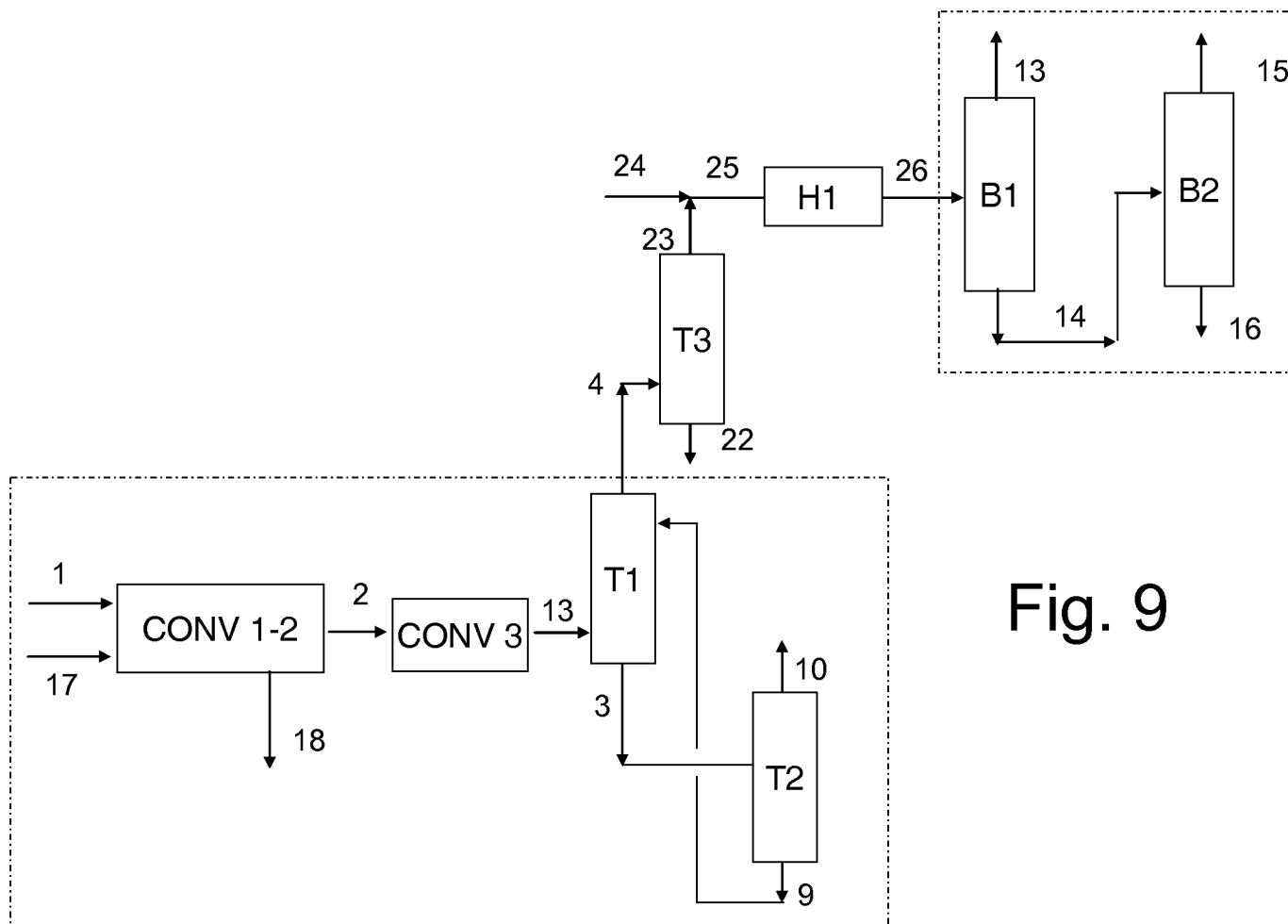


Fig. 9

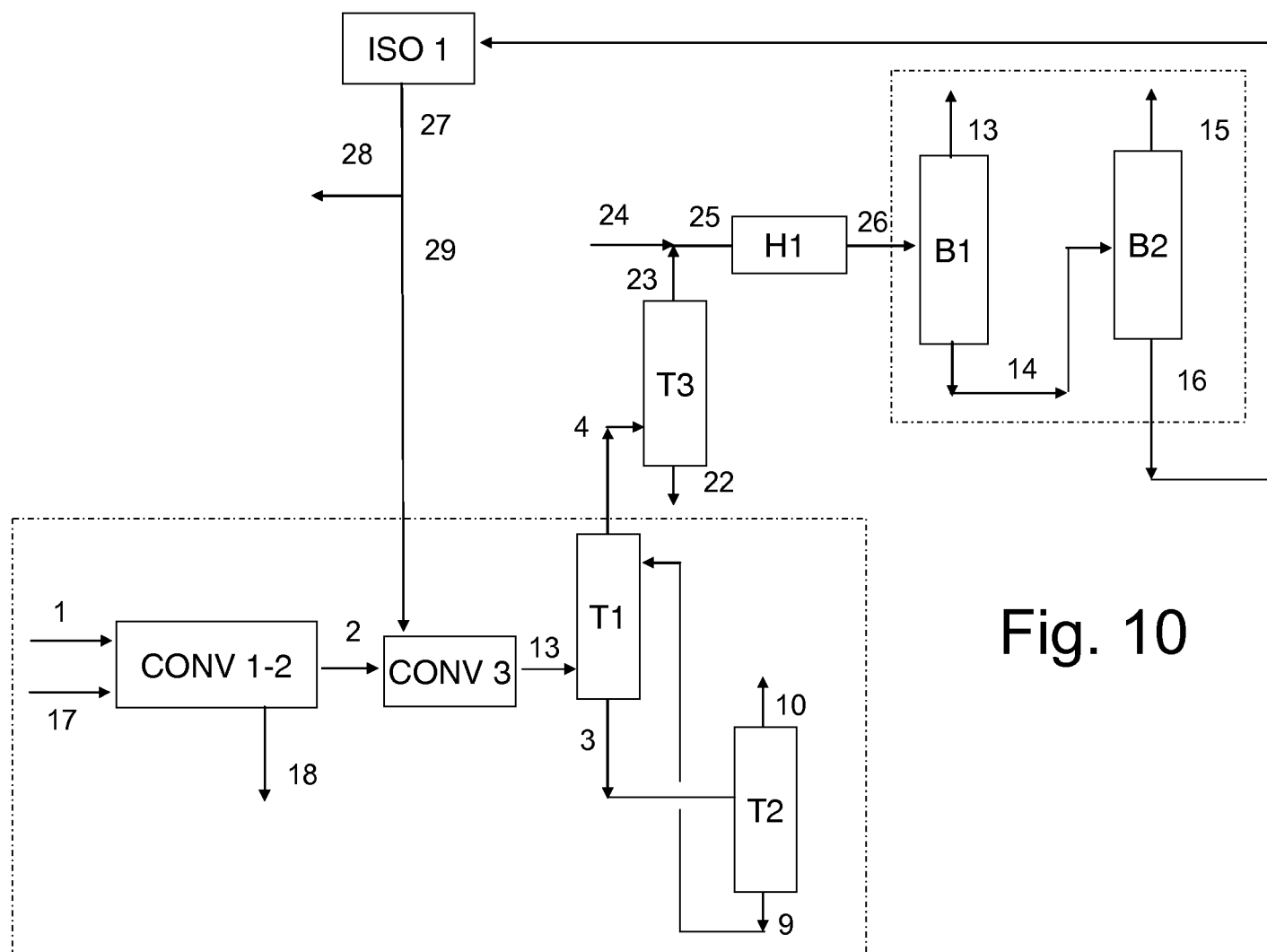
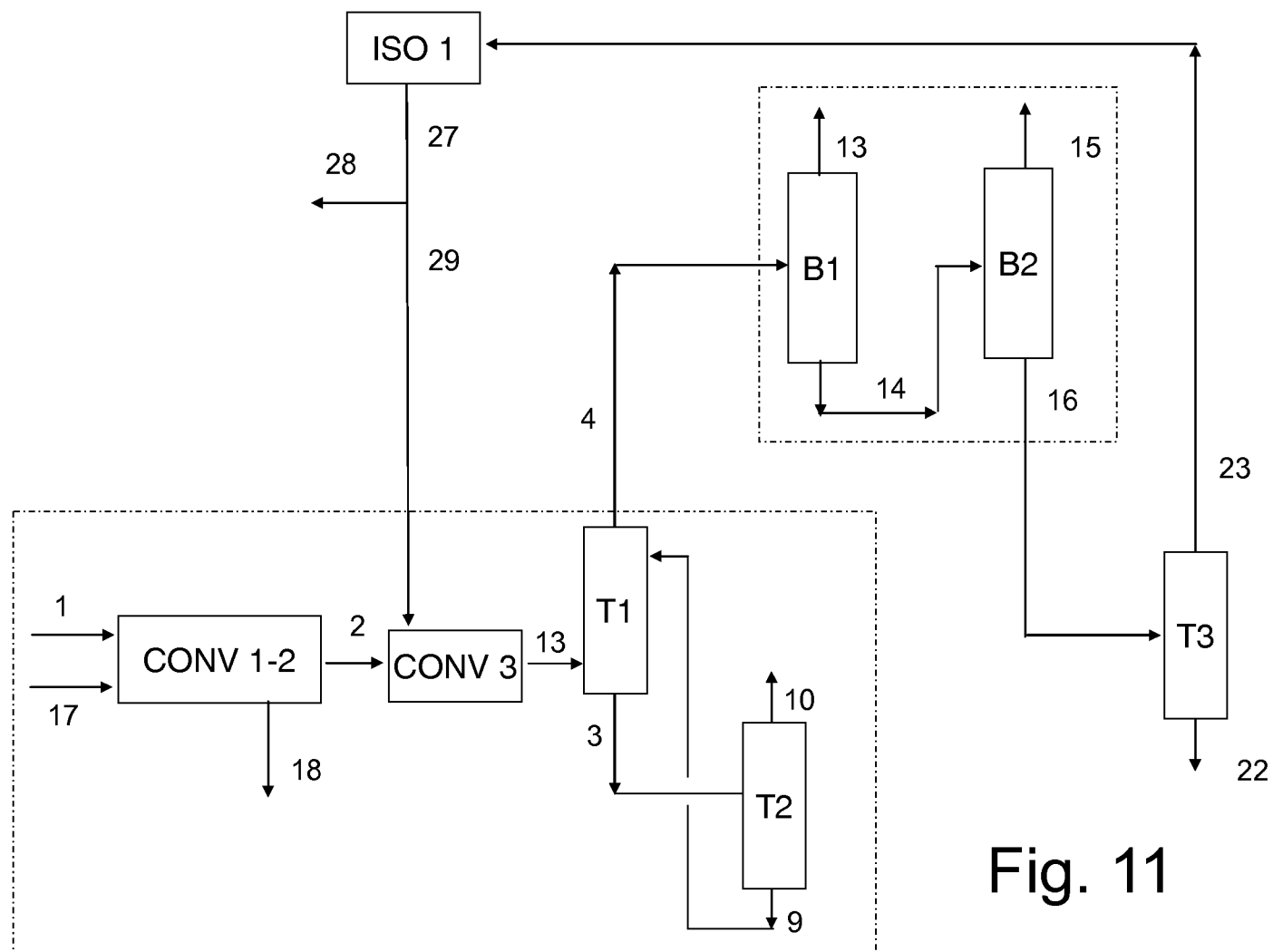


Fig. 10



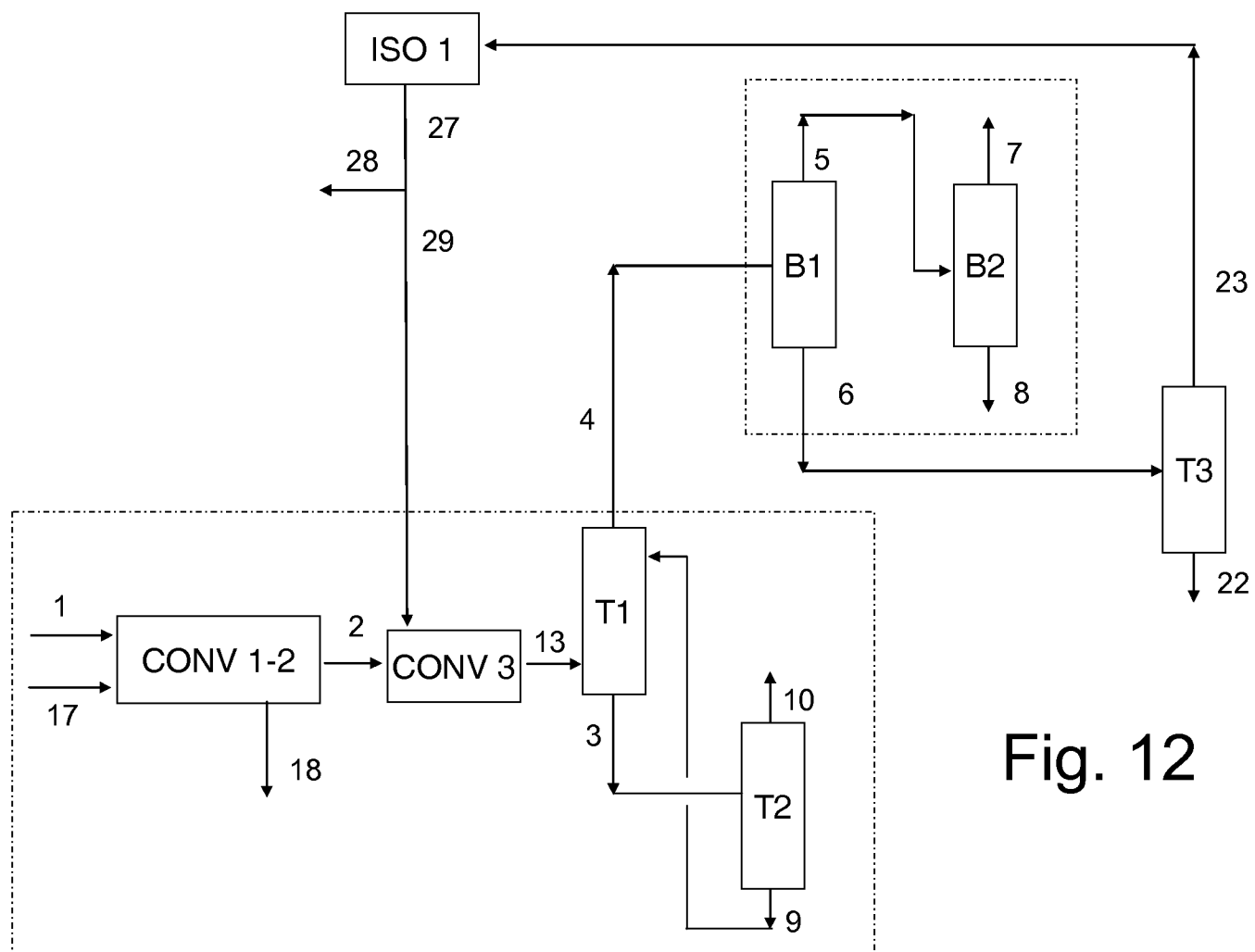


Fig. 12

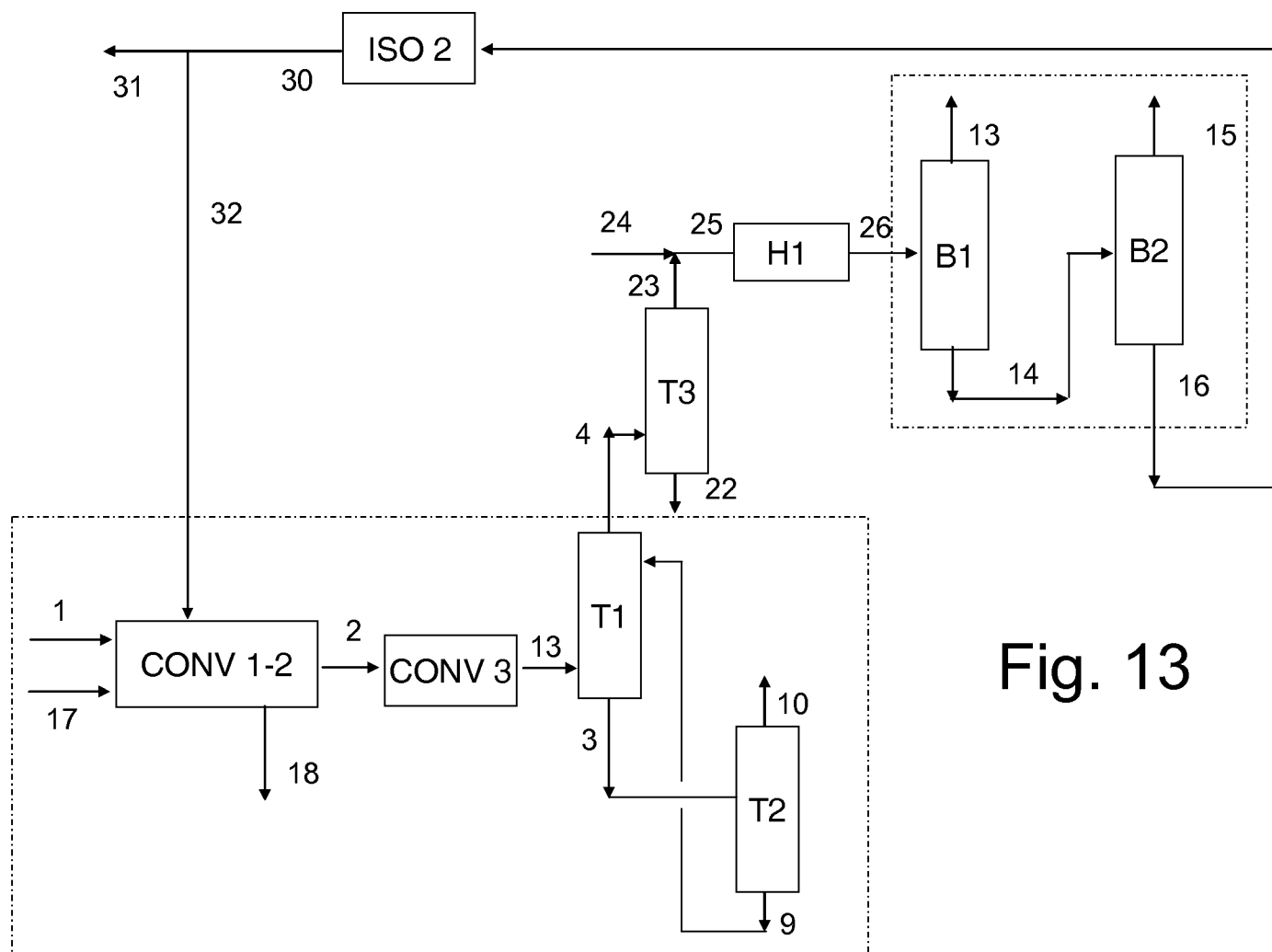


Fig. 13

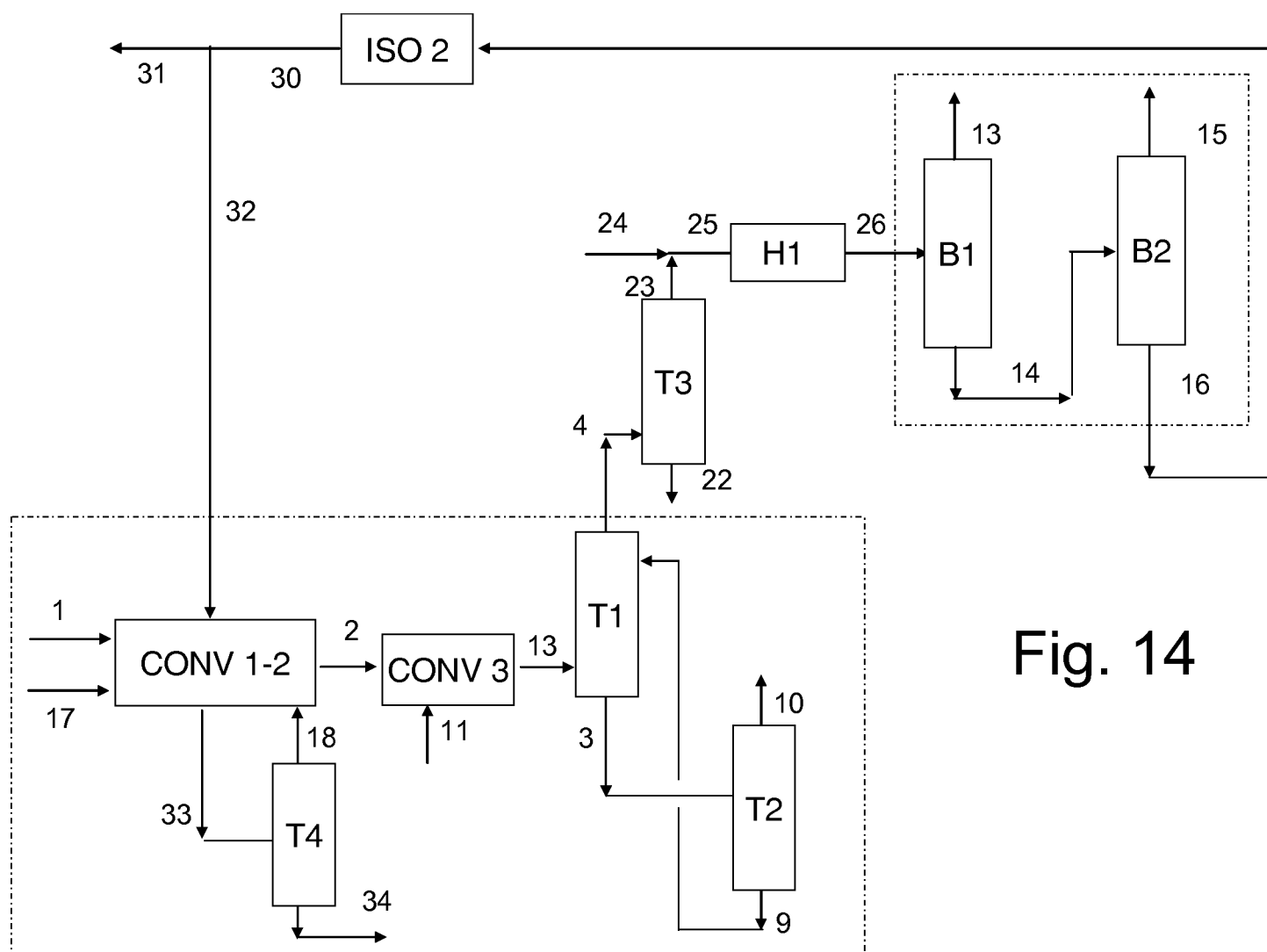


Fig. 14