



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00266**

(22) Data de depozit: **17.04.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.01.2011** BOPI nr. 1/2011

(41) Data publicării cererii:
30.09.2008 BOPI nr. 9/2008

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE PROIECTĂRI PENTRU
INSTALAȚII PETROLIERE,
STR. DILIGENȚEI, NR. 18, PLOIEȘTI, PH,
RO**

(72) Inventatori:
• **MUJA ILIE, STR. MIHAI EMINESCU,
NR. 28A, BL. GIOCONDA, SC. B, ET. 7,
AP. 83, PLOIEȘTI, PH, RO;**

• **VASILE DANIELA, STR. ZIDARI, NR. 17,
BL. 8G, SC. A, ET. 3, AP. 13, PLOIEȘTI, PH,
RO;**
• **ENE FLORIN, INTRAREA BREBENEI,
NR. 3, BL. 5, SC. B, AP. 29, PLOIEȘTI, PH,
RO;**
• **DOBROGEANU ILEANA, BD. REPUBLICII,
NR. 21, BL. A5, AP. 28, PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **NICOLAE MARIA GABRIELA,
BD. BUCUREȘTI, NR. 12, BL. 4D, SC. A,
ET. 1, AP. 8, PLOIEȘTI, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 6107526 A; US 4950803; US 5990361 A

(54) PROCEDU ȘI INSTALAȚIE DE OBȚINERE A ETIL-TERȚ-BUTILETERULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a etil-terț-butileterului (ETBE) și la o instalație pentru aplicarea procedeuului. Procedeuul conform invenției constă în aditia de bioetanol anhidru la izobutenă din fracția de hidrocarburi C₄ de cracare catalitică, în prezență de cationiți macroporoși, puternic sulfonați, la un raport molar alcool/izobutenă în intervalul 1,4/1...1,5/1, în două etape, prima etapă având loc la o temperatură de 50...70°C și o presiune de 14 bar, iar a doua etapă la 55...65°C și o presiune de 12 bar, după care amestecul de reacție rezultat se debutanizează și, în

continuare, se separă etanolul, prin distilare azeotropă, cu obținerea produsului dorit, ETBE, de concentrație minimum 98%. Instalația pentru aplicarea procedeuului conform invenției se caracterizează prin aceea că între două reactoare de eterificare existente într-o instalație de obținere a MTBE, sau după zona de reacție, se poziționează o coloană de distilare azeotropă, pentru îndepărtarea alcoolului din ETBE.

Revendicări: 6
Figuri: 3



RO 123176 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu și la o instalație de obținere a etil-*terț*-butil-
eterului (ETBE), prin adăugarea de bioetanol la izobutenă, în prezență de cationiți macroporoși
3 puternic sulfonați, pentru utilizarea drept component de amestec al benzinei ecologice.

Este cunoscută reacția metanolului cu izobutenă ce se găsește în fracțiile de hidro-
5 carburi C_4 de cracare catalitică și piroliză, din care rezultă metil-*terț*-butileter (MTBE). MTBE-
ul este cel mai utilizat compus oxigenat de amestec la obținerea de benzină reformulată.
7 Deși în SUA acest compus organic oxigenat este al doilea ca volum de producție, după
etilenă, în perioada ce urmează se preconizează o reorientare a producției de MTBE către
9 înlocuirea acestuia cu ETBE ce conține în structură bioetanol, obținut din surse naturale
regenerabile. Înlocuirea MTBE-ului cu ETBE a fost cauzată de solubilitatea ridicată a acestui
11 eter în apă (4,8% g), ce a condus, în unele zone de pe glob, la poluarea pânzei freatică,
Agenția de Protecție a Mediului (EPA) fiind obligată de a limita la 40 ppb nivelul maxim
13 acceptabil de MTBE în apă.

Pe altă parte, proiectul de directive al Comisiei Europene obligă rafinăriile de a intro-
15 duce în pool-ul de benzină reformulată minimum 2% g biocomponenti organici de amestec
pe bază de bioetanol (ETBE și TAAE). Utilizarea bioetanolului în locul metanolului la
17 eterificarea olefinelor terțiare C_4 , C_5 (izobutenă și izoamilene) a fost la început îngrădită de
costul ridicat al acestuia. Bazat pe conținutul de bioetanol din ETBE și TAAE, acești doi eteri
19 pot participa la taxele de credit în conformitate cu legislația existentă pentru EPA-oxigenate.

Din literatura de specialitate se cunosc diverse procedee pentru obținerea ETBE.
21 Astfel, în documentul **US 6107526**, se dezvăluie un proces de distilare catalitică pentru pro-
ducerea ETBE de puritate înaltă, care conține mai puțin de 0,6% etanol, preferabil mai puțin
23 de 0,07%. ETBE de puritate înaltă este rezultat direct dintr-o coloană de distilare catalitică.
Nu este necesar niciun proces de îndepărtare a excesului de etanol din eterul obținut. Dintr-o
25 coloană de distilare a fracției C_4 iese un flux de *i*-butan. Acesta este dehidrogenat pentru a
forma izobutena. Etanolul, împreună cu fluxul ce conține izobutena și fluxul ce conține *n*-
27 butan, este introdus într-o zonă de eterificare, ce conține o coloană de distilare catalitică.
Excesul de etanol formează un azeotrop cu *n*-butan și este îndepărtat prin distilare împreună
29 cu alte hidrocarburi, printr-un flux, pe la partea superioară a coloanei de distilare.

De asemenea, în **US 4950803**, se prezintă eterificarea fracțiilor C_4 și C_5 cu alcooli
31 $C_1...C_6$. Reacția are loc într-un reactor ce conține un catalizator acid în pat fix de rășină
schimbătoare de ioni, cu LHSV cuprinsă între 5...20, presiunea de 0...400 psig și
33 temperatura de 120...300°F. Prin operarea la temperatura de fierbere și permiterea
vaporizării unei porțiuni din amestecul de reacție, temperatura din reactor este menținută sub
35 control. Documentul **US 5990361** dezvăluie utilizarea unui agent azeotrop inert, care este
introdus, împreună cu izobutena și etanolul, în zona de eterificare ce conține o coloană de
37 distilare catalitică, pentru a îndepărta excesul de etanol după eterificare și a permite
obținerea de ETBE cu un conținut de etanol mai mic de 0,6%. Agentul azeotrop inert
39 preferat este izopentanul.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea ETBE drept
41 component de amestec al benzinei reformulate.

Procedeele de obținere a etil-*terț*-butileterului constă în adăugarea bioetanolului, cu
43 un conținut în apă de maximum 0,2%, la izobutena din fracția de hidrocarburi C_4 de cracare
catalitică, în prezență de cationiți macroporoși puternic sulfonați, la un raport molar
45 alcool/izobutenă de 1,4/1...1,5/1, în două etape, prima etapă la o temperatură de 50...70°C,
o presiune de 14 bar și la o viteză volumară de 2...2,5 $m^3_{alim}/m^3_{cat} \times h$, iar a doua etapă la o
47 temperatură de 55...65°C, o presiune de 12 bar și la o viteză volumară de 1,5...2 m^3_{alim}/m^3_{cat}
 $\times h$, după care amestecul de reacție rezultat se distilează prin distilare azeotropă, utilizând,
49 ca agent de antrenare azeotrop, un amestec de hidrocarburi C_5-C_6 , și, în continuare,
amestecul de reacție se debutanizează și se obține etil-*terț*-butileter de concentrație
51 minimum 98%.

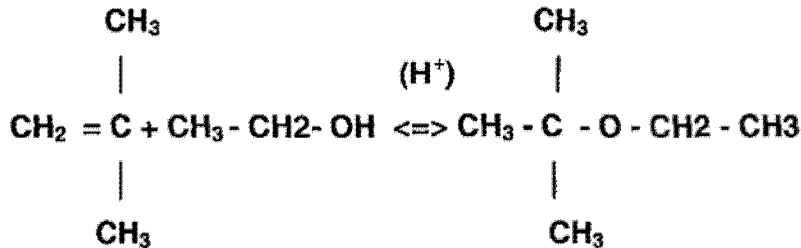
RO 123176 B1

Într-o realizare preferată în procedeul conform invenției, agentul de antrenare azeotropic este ales dintre fracția <i>n</i> -pentan-izohexani cu un interval de distilare de 36...53°C, având o compoziție de 5% dimetil-butan, 32% 2M-pentan, 13% 3M-pentan și 50% <i>n</i> -pentan, și fracția <i>izo</i> -C ₅ cu un interval de distilare 28...38°C, având o compoziție de 5% hidrocarburi C ₅ , 68% izopentan, 2% 3-M-butenă-1, 15% 2-M-butenă-1, 4,2% pentenă-1 și 5,8% <i>n</i> -pentan, procente fiind exprimate în greutate.	1
În procedeul conform invenției, azeotropul, format din etanol și hidrocarburile C ₅ -C ₆ , folosite ca agent de antrenare azeotropic, separat la vârful coloanei de distilare din care se separă la bază etil-terț-butileter, este recirculat în alimentarea primului reactor, pentru a se menține raportul molar etanol/izobutenă la o valoare de 1,4/1...1,5/1 și pentru a menține constant gradientul de temperatură de 20°C.	3
Într-o altă realizare preferată, în procedeul conform invenției, distilarea azeotropă a amestecului de reacție, utilizând un agent de antrenare azeotropic, are loc după prima etapă de eterificare sau poate avea loc după a doua etapă de eterificare.	5
Instalația de realizare a procedurii, conform invenției, cuprinde un prim reactor de eterificare, în care are loc reacția de etoxilare a izobutenei cu etanolul, un al doilea reactor de eterificare, în care are loc definitivarea reacției de eterificare, o coloană de distilare azeotropă, în care se separă alcoolul din etil-terț-butileter și care este amplasată între cele două reactoare de eterificare, o coloană de debutanizare, ce separă azeotropul fracția C ₄ /etanol, și niște coloane de distilare, pentru recuperare alcool.	7
Procedeul și instalația pentru obținerea ETBE, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	9
- flexibilitate ridicată în privința antrenantului azeotropic utilizat (fig. 1 și 2);	11
- prin utilizarea ca antrenant azeotropic a fracției de <i>n</i> -pentan-izohexani, la un raport molar etanol/izobutenă de 1,4/1, rezultă performanțele:	13
- randament în ETBE, % = 90,	15
- selectivitate față de etanol, % = 90,	17
- selectivitate față de izobutenă, % = 98,	19
- concentrație ETBE, % = minimum 98;	21
- azeotropul etanol/hidrocarburi C ₅ -izoC ₆ este recirculat în alimentarea reactorului R1;	23
- la utilizarea, ca antrenant azeotropic, a fracției <i>izo</i> -C ₅ ce conține și 2M butenă-1, sunt obținute următoarele performanțe:	25
- randamentul în ETBE, % = 95,	27
- selectivitate reacție, % = 95...98,	29
- randament în TAEE, % = 60,	31
- concentrație ETBE, % = minimum 98;	33
- recircularea în alimentarea reactorului R1 a azeotropului etanol/hidrocarburi C ₅ -C ₆ , ce rezultă la vârful coloanei C2, elimină reciclu în alimentarea acestuia, necesar pentru preluarea căldurii de reacție degajată, sub formă de căldură sensibilă;	35
- odată cu azeotropul etanol/antrenant ce iese la vârful coloanei C2, distilează și produsele secundare TBA-DEE, ultimul fiind dirijat în linia de faclă prin purjare;	37
- din tehnologie rezultă un compus oxigenat de amestec, ce prezintă caracteristici superioare, de exemplu: nivel octanic ridicat, presiune de vapori mică, solubilitate redusă în apă, conținut redus de oxigen, suplimentare carburant din surse naturale regenerabile, ce este compatibil cu uleiurile de motor;	39
- în conformitate cu specificațiile curente, sunt permise până la 15% vol de ETBE în benzină, față de 18% vol pentru MTBE și 5% vol pentru etanol. În plus, efectul îmbunătățit de diluție face mai ușoară realizarea încadrării în limitele de sulf și RVP, fără a micșora cifra octanică a pool-ului de carburant;	41
- prin conținutul de bioetanol din structură, acești eteri de amestec (ETBE și TAEE) pot beneficia de facilități la accizare.	43
	45
	47
	49
	51

RO 123176 B1

1 Prezenta invenție răspunde cerinței de înlocuire în benzina reformulată a MTBE-ului
3 cu ETBE, component de amestec ce este obținut prin adăugarea bioetanolului la izobutena din
5 fracția de hidrocarburi C₄ de cracare catalitică, în prezența cationiților macroporoși puternic
7 sulfonați, prin modificarea procesului tehnologic și implementarea de noi echipamente într-o
9 instalație standard, pentru obținerea de MTBE.

11 ETBE-ul utilizat drept component de amestec al benzinei reformulate este obținut prin
13 adăugarea bioetanolului ce conține maximum 0,2% g apă, conform ecuației:

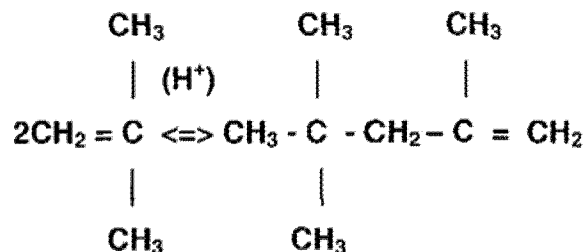


$$\Delta H_R = - 7.02 \text{ Kcal/mol}$$

17 Reacția de formare a ETBE-ului din etanol și izobutenă este moderat exotermă (-7,02
19 Kcal/mol) și decurge prin contactarea fazei lichide omogene, ce conține reactanții, cu patul
21 fix de cationit macroporos, aflat în zona de reacție a reactorului de etoxilare ce este prevăzut
23 cu reciclu extern de efluent de reacție răcit în alimentare, pentru a scoate din zona de reacție
25 entalpia degajată de procesul exoterm, sub formă de căldură sensibilă.

27 Simultan cu reacția principală din care rezultă ETBE, au loc reacțiile secundare
(nedorite) la care participă izobutena și etanolul, cu obținerea de diizobutenă (DIB), dietileter
(DEE), *terț*-butil-etanol (TBA) și de etil-sec-butilet (ESBE), ce decurg conform ecuațiilor:

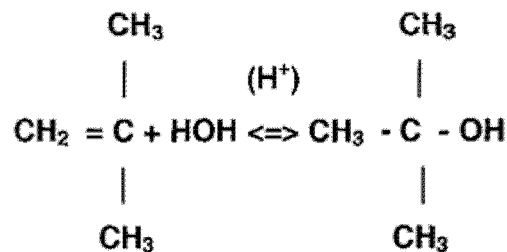
29 *Dimerizare izobutenă*



$$\Delta H_R = - 21 \text{ Kcal/mol}$$

35 Temperatura, viteza spațială orară (LHSV) și raportul molar etanol/izobutenă sunt
37 astfel alese încât cantitatea de DIB obținută să nu depășească 0,2% g.

39 *Hidratarea izobutenei*



47 TBA

$$\Delta H_R = - 16 \text{ Kcal/mol}$$

RO 123176 B1

Formarea TBA este dependentă de apa prezentă în alimentarea sistemului de reacție și de cea rezultată din condensarea etanolului la DEE.	1
<i>Condensarea etanolului</i>	3
(H ⁺)	5
$2 \text{ CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7
(DEE)	9
$\Delta H_R = - 6 \text{ Kcal/mol}$	11
Formarea DEE depinde de temperatura din reactor, de concentrația etanolului în alimentarea reactorului, de densitatea centrelor acide, din structura macroporoasă a cationitului, și de viteza spațială LHSV.	13
Cantitatea de DEE rezultată din condensarea etanolului este dependentă, în principal, de temperatura din zona catalitică, aceasta crescând la câteva procente dacă temperatura depășește 80°C.	15
<i>Adiția etanolului la butenele-2, cu formarea de etil-sec-butileter (ESBE)</i>	17
(H ⁺)	19
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	21
	23
	25
(ESBE)	27
Viteza acestei reacții secundare este diminuată prin utilizarea unui cationit cu aciditate moderată și prin creșterea vitezei spațiale LHSV, respectiv, a micșorării timpului de contact.	29
Obținerea ETBE-ului prin adiția bioetanolului la izobutenă, prezentă în fracția de hidrocarburi C ₄ de cracare catalitică pe cationiți macroporoși, decurge, în esență, de aceeași manieră ca la obținerea de MTBE, în privința influenței temperaturii, a vitezei volumare LHSV, a presiunii și a raportului molar alcool/izobutenă asupra randamentului în eter.	31
Ambele reacții din care rezultă cei doi eteri sunt moderat exoterme, randamentul la echilibrul chimic al reacției (termodinamic) scade la creșterea temperaturii de reacție.	33
În consecință, reactorul pentru sinteza celor doi eteri trebuie să asigure conversia termodinamică maximă a izobutenei.	35
Pentru realizarea acestui deziderat, temperatura la care este condusă reacția trebuie să fie cât mai jos posibil. În conformitate cu cinetica, pentru a realiza viteze mari de reacție, sunt impuse temperaturi mai ridicate. Potrivit termodinamicii, concentrația de eter în efluent crește până la un nivel la care raportul între activitățile participanților la reacție este egală cu constanta de echilibru la temperatura de reacție, conversia termodinamică este atinsă și reacția stopează. Această conversie este motivul care se poate atinge la o temperatură dată.	37
Sistemul de reacție, utilizat la sinteza MTBE-ului cu două reactoare adiabatice înseriate, corespunde în totalitate și pentru sinteza de ETBE. În ambele sinteze, controlul temperaturii de reacție și îndepărtarea entalpiei degajate de aceasta sunt cei mai importanți parametri ce vor fi luați în considerare la alegerea și proiectarea reactorului de eterificare.	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 123176 B1

1 Sistemul de reacție utilizat la sinteza celor doi eteri (MTBE și ETBE) reprezintă, de
fapt, realizarea compromisului între cinetică și termodinamică. Astfel, în primul reactor,
3 reacția de etoxilare a izobutenei cu etanol este condusă la temperaturi mai ridicate, pentru
a realiza viteze de reacție cât mai mari.

5 În acest prim reactor, în care conversia poate atinge valori de 70...80%, entalpia
degajată de reacție în zona catalitică este eliminată de prezența reciclului de efluent de
7 reacție răcit în alimentarea reactorului, fapt ce permite menținerea constantă a unui gradient
de temperatură la circa 20°C ($\Delta t = t_e - t_j$), prin eliminarea din sistem a căldurii de reacție sub
9 formă de căldură sensibilă.

11 Spre deosebire de primul reactor (cu reciclu extern de efluent în alimentare), în care
este favorizată cinetica de reacție (control cinetic), în cel de-al doilea reactor adiabatic,
înseriat cu primul, sunt menținute temperaturi mai joase, pentru a deplasa echilibrul de
13 reacție către valoarea maximă (termodinamică) a conversiei la temperatura din zona
catalitică (regim de control termodinamic). În acest reactor, reacția de etoxilare continuă
15 până ce concentrația de ETBE ajunge la valoarea impusă de echilibrul reacției, pentru
temperatura la care este realizată aceasta.

17 În ceea ce privește valorile randamentului termodinamic (maxim) în MTBE și ETBE,
cele două reacții diferă mult, randamentul în ETBE fiind cu circa 20% mai mic la aceeași tem-
19 peratură și raport molar alcool/izobutenă față de cel realizat la sinteza de MTBE, această
diferență fiind atribuită atomului de carbon în plus, din structura ETBE-ului, la înlocuirea în
21 reacția de eterificare a metanolului cu etanol. Astfel, devine o certitudine faptul că la sinteza
de ETBE nu vor fi atinse performanțele ce rezultă din tehnologia MTBE, prin utilizarea
23 aceleiași tehnologii. Spre deosebire de tehnologia MTBE, ce utilizează același sistem de
reacție cu cationit în care se realizează o conversie a izobutenei de 97...98% la un raport
25 molar metanol/izobutenă de 1,1...1,15/1, în tehnologia de ETBE, pentru a realiza o conversie
a izobutenei de circa 90%, raportul molar de etanol/izobutenă este menținut la 1,4...1,5/1.

27 Raportul molar alcool/izobutenă devine cel mai important parametru ce trebuie luat
în considerație la transformarea tehnologiei și instalației de MTBE, pentru a obține ETBE prin
29 înlocuirea metanolului cu etanol.

31 Creșterea raportului molar etanol/izobutenă, pentru a realiza un randament mai ridicat
în ETBE, utilizând același proces tehnologic existent pentru MTBE, întâmpină următoarele
dificultăți tehnologice:

33 - volumul suplimentar de etanol introdus în reacție, peste valoarea stoichiometrică,
ce este impus pentru depășirea restricțiilor termodinamice asupra echilibrului reacției de
35 sinteză ETBE, și realizarea unei conversii a izobutenei de circa 90% va avea ca efect negativ
obținerea de ETBE cu circa 14...15% g etanol ce nu poate fi acceptat drept component de
37 amestec pentru benzina ecologică (valori ridicate pentru RVP, depășirea conținutului de
oxigen; alterarea calității uleiului de motor etc.);

39 - mai mult etanol introdus în reacție conduce la o cantitate mai mare de produse
secundare ce impurifică eterul (ESBE, TBA, DEE);

41 - mai mult etanol în sistemul de reacție va conduce la cheltuieli suplimentare de
energie și capital, pentru recuperarea acestuia din produsul final ce este destinat obținerii
43 benzinei reformulate.

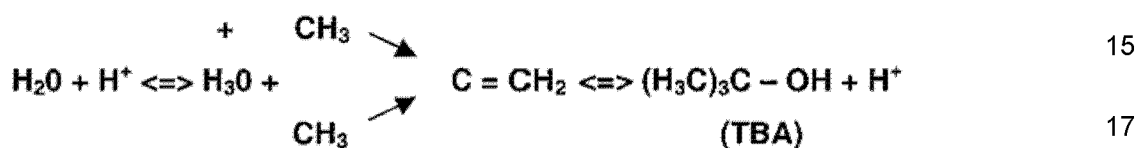
45 Un alt inconvenient major al înlocuirii metanolului cu bioetanol este cel creat de
prezența apei în fluxul ce alimentează reactorul de etoxilare. Bioetanolul rezultat din fabricile
ce-l separă din melasă prin distilare se prezintă sub forma azeotropului pe care acesta îl
47 formează cu apa, având compoziția de 95% g alcool și 5% g apă.

49 Prezența apei în alimentarea reactorului de sinteză MTBE sau ETBE este dăunătoare
pentru randamentul în eter și pentru activitatea catalizatorului utilizat în reacție.

RO 123176 B1

Spre deosebire de etanol, metanolul nu formează azeotrop cu apa. Totuși, în tehnologia MTBE poate fi prezentă și apa utilizată la spălarea fracției C₄ (prin antrenare) sau cea adusă de metanolul recuperat prin distilare, din apele de extracție rezultate din tehnologie. În cele două reactoare de eterificare, prezența apei acționează diferit. Astfel, în reactorul de metoxilare, existența apei în cantități apreciabile (câteva procente) conduce la perturbarea transferului de masă, prin separarea a două faze, cauzată de scoaterea metanolului din faza omogenă alcool-hidrocarburi de către apă. Această situație este remediabilă, după eliminarea apei din sistem, reactorul reintrând în parametrii normali de funcționare.

Nu același lucru se întâmplă și în cazul reactorului de etoxilare a izobutenei cu bioetanol ce conține circa 5000 ppm apă. În acest caz, apa acționează ca inhibitor al vitezei de reacție, ceea ce conduce la o micșorare a conversiei izobutene cu circa 30%, concomitent cu creșterea cantității de TBA prin adăugarea acesteia la izobutenă, în prezența catalizatorului acid, conform ecuației:



Prin această invenție se elimină apa din alimentarea sistemului de reacție, prin implementarea în tehnologie a operației de anhidrizare a bioetanolului din azeotropul ce-l formează cu apa (5%) la distilarea din melasă, cât și a fluxului de etanol recuperat tot ca azeotrop cu apă, din fracția C₄ - ce-l conține distilatul coloanei C3 (fig. 3).

Din reacția de etoxilare cu bioetanol a izobutenei, ce este în amestec cu celelalte hidrocarburi C₄ în fracția de cracare catalitică, rezultă un amestec complex de ETBE, EtOH, hidrocarburi C₄ și cantități mici de compuși organici nedorțiți, ca: DEE, TBA, ESBE și DIB.

Prima treaptă de separare a efluentului rezultat din sistemul de reacție este realizată în coloana C3 existentă în tehnologia MTBE (fig. 3), ce distilează la vârful azeotropul EtOH/fracția C₄, iar din bază este evacuat ETBE-ul ce conține 13...15% g EtOH și circa 2% g produse secundare, care impurifică eterul. Această primă etapă de distilare azeotropă nu poate antrena la vârful întreaga cantitate de etanol introdusă în reacție, restul de alcool rămânând în produsul separat la baza coloanei de debutanizare C3. Spre deosebire de tehnologia ETBE, această coloană, de distilare azeotropă (debutanizare) în tehnologia MTBE, separă eterul la o concentrație de 98...99% g, întreaga cantitate de metanol nereacționată fiind scoasă la vârful coloanei odată cu hidrocarburi C₄, ca azeotropi cu punct minim de fierbere.

Imposibilitatea obținerii de ETBE la o concentrație de 98%, cu un conținut în etanol de maximum 0,5% g, prin utilizarea procesului tehnologic elaborat și proiectat pentru obținerea de MTBE, necesită modificarea procesului tehnologic pentru a răspunde condițiilor de calitate impuse de utilizarea componentului eteric de amestec, la obținerea benzinei ecologice. Această modificare de proces și instalație este atribuită în exclusivitate realizării unui randament superior în eter, prin diminuarea parțială a restricțiilor termodinamice care acționează asupra deplasării echilibrului chimic, de formarea de ETBE, singura cale eficientă pentru realizarea acestui scop fiind conducerea reacției de etoxilare într-un exces mare de etanol/izobutenă (1,4...1,5/1).

Procedeele conform invenției realizează transformarea instalației standard, pentru obținerea de MTBE, într-o instalație cu alt proces tehnologic, pentru obținerea de ETBE de puritate ridicată (minimum 98%), prin adăugarea de bioetanol, ce conține maximum 0,2% g apă, la izobutena din fracția C₄ de cracare catalitică, în prezență de cationiți macroporoși puternic

RO 123176 B1

1 sulfonați, prin implementarea în fluxul tehnologic, între cele două reactoare adiabatice, de
 2 eterificare a unei coloane de distilare azeotropă, pentru a scoate, pe această cale, excesul
 3 de etanol rămas în concentratul eteric, după operația de debutanizare a efluentului de
 reacție, folosind, ca antrenant azeotropic, următoarele fluxuri de rafinare:

5 - fracția de *n*-pentan-izohexani ce distilează în intervalul 36...53°C cu compoziția:
 6 5% g dimetil-butan; 32% g 2M-pentan; 13% g 3M-pentan și 50% g *n*-pentan.

7 Această compoziție poate fi obținută prin introducerea de *n*-pentan în amestecul de
 8 2,3-DM-butan, 2-M-pentan și 3-M-pentan, ce poate fi separat prin fracționare din solventul
 9 *n*-hexan utilizat la polimerizarea propilenei și la solventarea uleiurilor comestibile;

10 - fracția *izo*-C₅, cu intervalul de distilare 28...38°C, ce poate fi separată prin
 11 fracționarea din benzina de cracare catalitică, cu compoziția: 5% g hidrocarburi C₅, 68% g
 12 Izopentan, 2% g 3-M-butenă-1, 15% g 2-M-butenă-1, 4,2% g pentenă-1 și 5,8% *n*-pentan.

13 Pentru a evidenția mai bine performanța utilizării acestor amestecuri de hidrocarburi
 14 C₅-C₆ ca antrenanți azeotropici ai etanolului din amestecul cu ETBE, în tabelul de mai jos se
 15 prezintă temperaturile componentelor în starea pură la $p = 1$ at, a azeotropilor pe care aceștia
 îi formează cu etanol, cât și compoziția azeotropului pe care-l formează.

17 Din datele prezentate în acest tabel, rezultă:

18 - cantități de etanol în azeotropii rezultați la $p = 1$ at este: 2-M-butenă-1(22% g), 2,
 19 3-DM-butan = 2-M-pentan = 3-M-pentan (12% g), izopentan (3,5% g), *n*-pentan (4% g) și
 20 pentenă (2% g).

21 Temperaturile de fierbere ale azeotropilor sunt cu circa 3°C sub temperatura de
 22 fierbere a hidrocarbunii și cu 32...15°C sub temperatura de fierbere a azeotropului
 23 ETBE/EtOH (66,6°C), ceea ce indică posibilitatea de a separa din amestec alcoolul, pe
 această cale de distilare azeotropă cu hidrocarburi C₅-C₆;

25 - utilizarea fracției *izo*-C₅, care conține în compoziție 15% g 2-M-butenă 1; pe lângă
 26 cantitatea mare de etanol pe care o preia ca azeotrop (22% g), aceasta poate reacționa cu
 27 alcoolul în prezență de cationit, conducând la etil-*terț*-amileter, la fel de valoros ca și ETBE-ul;

28 - capacitatea superioară a amestecului de *n*-pentan și izohexani, de a antrena (circa
 29 7...8%) etanol, face posibilă recircularea acestui azeotrop în alimentarea sistemului de
 reacții.

31 *Temperaturi de fierbere și compoziție azeotropi hidrocarburi C₅-C₆/etanol, la $p = 1$ at*

Component	Temp. fierbere°C $p = 1$ at.	Compoziția azeotrop la $p = 1$ at, %		Temperatura fierbere azeotrop	Observații
		Component A	Component B		
Izopentan(A)	27,85	96	4	26,75	omogen
3-M-butenă-1(A)	29,2	98	2	29,1	omogen
2-M-butenă-1(A)	31,1	78	22	30,1	omogen
Pentenă-1(A)	30	98	2	30,5	omogen
<i>n</i> -pentan(A)	36,06	965	35	36,06	omogen
2,3-DM-butan(A)	49,74	88	12	51,5	omogen
2-M-pentan(A)	51,5	88	12	53,1	omogen
3-M-pentan(A)	53,4	88	12	53,1	omogen
ETBE(A)	72,8	79	21	66,6	omogen
EtOH(B)	78,3	-	-	-	

RO 123176 B1

Procedeul conform invenției utilizează eficient fenomenul azeotropic dintre etanol și hidrocarburile ușoare C₄, C₅ și *izo*-C₆, și dintre etanol și ETBE, care face posibilă recircularea înapoi la reacție și obținerea suplimentară de eter, prin deplasarea echilibrului chimic peste randamentul obținut în sistemul de reacție cu cele două reactoare în serie.

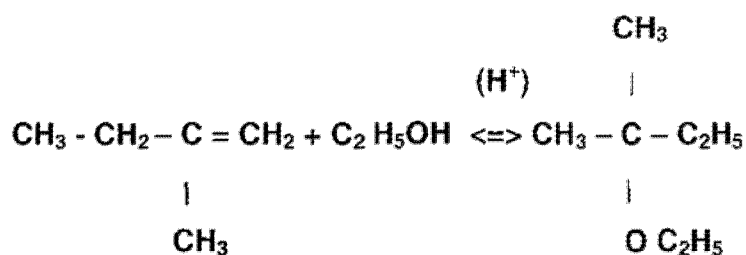
Pentru realizare de ETBE pe o instalație standard de obținere MTBE, conversia izobutenei poate fi ridicată prin următoarele două concepte de bază:

- creșterea conținutului de alcool în alimentarea sistemului de reacții, pentru a deplasa echilibrul de reacție spre dreapta;

- reducerea temperaturii în reactorul final, pentru a realiza o conversie la echilibru mai ridicată.

Ridicarea randamentului peste această valoare maximă (termodinamică) poate fi realizată prin îndepărtarea eterului din zona de reacție, pentru a face loc liber altor cantități suplimentare. Echipamentul prevăzut suplimentar pentru producerea de ETBE într-o instalație standard de ETBE este coloana de distilare azeotropă a etanolului (în exces) la vârful acesteia, cu evacuarea din bază a ETBE-ului lipsit de etanol, la concentrația de minimum 98% g.

Prin utilizarea unui antrenant azeotropic adecvat, așa cum este fracția *izo*-C₅, ce conține și 2-metil-butenă-1, din efluentul de reacție sunt scoase pe vârful coloanei întreaga cantitate de hidrocarburi C₄, cât și antrenantul azeotropic *izo*-C₅. Acest azeotrop ce conține excesul de etanol, izobutena nereacționată, cât și 2-M-butenă-1 introdusă cu celelalte hidrocarburi *izo*-C₅ din antrenant, este dirijat în reactorul R2 (treapta II de etoxilare), unde, prin contactarea cu stratul de fix de cationit, continuă reacția de formare ETBE, peste valoarea termodinamicii rezultată din procedeul standard, concomitent cu consumarea excesului de alcool în reacția din care rezultă TAE:



2-M-butena-1

TAE

În plus, prin utilizarea, ca antrenant azeotropic, a fracției izoamilenice care poate fi separată din benzina de cracare catalitică după Merox, crește și producția de eteri ce rămân în fracția de hidrocarburi C₅ separate la baza coloanei de debutanizare C3 (benzină C₅ eterică).

Utilizarea acestei scheme de flux tehnologic a fost promovată (RO 96202 B) ca metodă de îndepărtare adâncă a izobutenei din fluxul de butene liniare de piroliză (ca metodă de purificare), pentru obținerea de butene liniare lipsite de izobutene, utilizate în obținerea butadienei prin dehidrogenare oxidată sau a 1-butenei pentru polimerizarea stereospecifică.

Se prezintă în continuare semnificația fig. 1...3, după cum urmează:

- fig. 1 reprezintă schema operațiilor principale ale tehnologiei de obținere de ETBE prin distilare azeotropă *izo*-C₆ și *n*-C₅,

- fig. 2 reprezintă schema operațiilor principale ale tehnologiei de obținere de ETBE prin distilare azeotropă și reacție chimică cu fracția *izo*-C₅ (27...46°C), separate din benzină de cracare catalitică,

RO 123176 B1

1 - fig. 3 reprezintă schema de proces pentru obținerea de ETBE din bioetanol și fracție
C₄ de cracare catalitică.

3 În continuare se prezintă trei exemple de realizare a invenției, în concordanță și cu
fig. 3, ce redă schema de proces pentru obținerea de ETBE din bioetanol și fracție C₄ de
5 cracare catalitică.

Exemplul 1. 20.000 Kg/h fracție C₄ (totală) de cracare catalitică, ce conține circa
7 13...14% izobutenă, după spălare cu apă tratată în coloana **C1**, echipată cu 30 de talere
perforate, se amestecă cu 2440 kg/h bioetanol rezultat din secția de anhidrizare, cu un
9 conținut în apă de maximum 0,2% și cu 6200 kg/h azeotrop C₅-C₆/etanol ce conține 11,5%
etanol anhidru, flux ce rezultă la vârful coloanei de distilare azeotropă **C2**. Amestecul de
11 fracție C₄, bioetanol și hidrocarburi C₅-C₆, care sunt prezente în antrenantul azeotropic utilizat
la coloana **C2**, este obținut prin dozarea (pomparea) celor trei fluxuri în linia de reciclu extern
13 de efluent de reacție în alimentarea reactorului adiabatic **R1**. Pentru amorsarea reacției de
etoxilare a izobutenei din amestecul omogen care conține reactanți (9,5% g izobutenă și
15 11,5% g etanol) la un raport molar alcool/izobutenă de 1,4/1, amestecul lichid ce alimentează
reactorul **R1**, cu presiunea de 14 bar, este preîncălzit la 50°C, înainte de a intra în **R1**,
17 deasupra patului catalitic în care se află cationitul macroporos, având aciditatea de 1,8
echivalent H⁺/l_{rasina} și un volum intern al macroporilor de 0,45 ml/g.r.u.

19 Prin contactarea fazei lichide omogene care conține reactanții cu patul fix de cationit
din zona de reacție, la p = 14 bar și la o viteză orară de lichid LHSV de 2 m³alim/m³_{cat} x h,
21 are loc reacția exotermă de adiție a etanolului la izobutenă, cu formarea de ETBE,
temperatura crescând de-a lungul stratului de cationit (către ieșire) până la circa 70°C (Δt =
23 t_e - t_i ~ 20°C), conversia izobutenei la acești parametri de reacție ajungând la circa 80%.

Efluentul reactorului **R1**, având compoziția de circa 2% g izobutenă, 4,5% g etanol,
25 14% g ETBE, 0,2% g ESBE, 0,25% g DEE și diferența până la 100 amestec de hidrocarburi
C₄, C₅ și C₆ inerte după răcirea la 50°C, cu presiunea de 12 bar, intră în reactorul adiabatic
27 **R2**, unde, prin contactarea cu patul fix de cationit macroporos din zona de reacție a acestuia,
continuă reacția de etoxilare a izobutenei, ca urmare a deplasării echilibrului chimic către
29 randamentul maxim în ETBE (termodinamic), prin menținerea în zona catalitică a unui regim
termic de 55...60°C. La această temperatură, la p = 12 bar și la o viteză LHSV de 1,5
31 m³alim/m³_{cat} x h, randamentul în ETBE este de 90%.

Efluentul reactorului **R2**, cu compoziția 0,8% g izobutenă, 3,7 % g etanol, 0,2% g
33 ESBE, 0,3% g DEE, 0,1% g TBA, 0,15% g DIB, diferența până la 100 fiind hidrocarburile C₄,
C₅ și C₆ inerte, cu temperatura de 60°C și presiunea de 6,5 bar, pătrunde pe talerul de
35 alimentare al coloanei de debutanizare C₃, echipată cu 50 de talere cu clapete. Coloana C₃
separă la vârf azeotropul hidrocarburilor C₄/etanol cu un conținut în etanol de 2%, la
37 presiunea de 6,2 bar și la temperatura de 60°C, iar din baza acesteia, la temperatura de
122...125°C și presiunea de 6,8 bar, este evacuat ETBE-ul cu compoziția: 41,5% g ETBE,
39 6,66% g etanol, 0,5% g ESBE, 0,15% g TBA, 0,3% g DEE, 0,15% g DIB și 50,5% g antrenant
azeotropic constant, din 51%g n-C₅, 3,8% g DM-butan, 30,4% g 2-M-pentan, 13% g 3-M-
41 pentan și 1,8% g n-C₆.

10.850 kg/h amestec de ETBE/EtOH/nC₅, iC₆, nC₆, după răcirea la 70°C, cu
43 presiunea de 2 bar, pătrunde pe talerul de alimentare al coloanei **C2** și distilare azeotropă
echipată cu 50 de talere cu clapete, care, la temperatura de 75°C și presiunea de 1,5 bar,
45 separă la vârf, la o rație de reflux de 3/1, antrenantul azeotropic ce conține 11,5% etanol, iar
în bază, la temperatura de 110°C și la presiunea de 2 bar, sunt evacuate 4570 kg/h ETBE
47 de concentrație 97%, diferența până la 100 fiind ESBE și DIB.

RO 123176 B1

De la vârful coloanei de distilare azeotropă **C2**, din vasul de reflux, este purjat DEE în linia de faclă, astfel că antrenantul azeotropic ce se recirculă la reacție conține numai etanolul scos de acesta din amestecul cu ETBE-ul și produsele secundare.

Distilatul coloanei de debutanizare C_3 , constituit din izobutene nereacționate, hidrocarburi C_4 inerte și 2% etanol (azeotrop cu punct minim de fierbere), parcurge procesare standard de recuperare a alcoolului prin extracția cu apă, în coloana **C4**, echipată cu 40 de talere perforate, și de distilare a etanolului din extract în coloana **C4**, echipată cu 40 de talere cu clapete, la o rație de reflux de 3-4/1. Acest flux de etanol recuperat din extract este la compoziția azeotropului ce-l formează cu apa (95% alcool și 5% apă) și, după pretratarea cu cationit pentru îndepărtarea ruginii, este dirijat în alimentarea secției de anhidrizare bioetanol.

Exemplul 2. 20.000 kg/h fracția C_4 de cracare catalitică, ce conține 13,5% g izobutenă, se amestecă cu 2440 kg/h bioetanol, ce conține maximum 0,2% apă, și cu 10.700 kg/h azeotrop *n*-pentan/etanol, ce conține 6,7% etanol anhidru, separat la vârful coloanei de distilare azeotropă **C2**. Amestecul omogen astfel obținut, după preîncălzire la 50°C, cu presiunea de 14 bar, intră în reactorul de etoxilare **R1**; prin contactarea cu stratul fix de cationit are loc reacția exotermă de etoxilare a izobutenei cu etanol, temperatura la ieșirea efluentului din reactor crescând la 70°C. În continuare, efluentul reactorului **R1** este răcit și trimis, cu presiunea de 12 bar, în reactorul de etoxilare **R2**, unde, prin contactarea cu stratul de cationit, continuă reacția de formare a ETBE, la temperatura de 55...60°C, pentru deplasarea echilibrului chimic al reacției exoterme, către atingerea conversiei termodinamice la această temperatură.

Efluentul reactorului **R2** este trimis în alimentarea coloanei de debutanizare **C3**, ce separă pe vârf azeotropul fracției C_4 /etanol, iar din bază fiind evacuate 15.340 kg/h amestec cu compoziția = 65,2% *n*-pentan, 4,7% etanol, 29,6% ETBE și 0,5% produse secundare, amestec ce este trimis în coloana de distilare azeotropă C_2 , echipată cu 50 de talere cu clapete.

La vârful coloanei **C2**, la presiunea de 5,5 bar și la temperatura de 100°C (rația de reflux = 3/1), separă azeotropul *n*-pentan/etanol (10,700 kg/h), ce este dirijat în alimentarea reactorului **R1**, iar din baza acesteia sunt evacuate 4620 kg/h ETBE de concentrație 98,5%, la temperatura de 150°C și 6 bar presiune.

Exemplul 3. 20.000 kg/h fracția C_4 de cracare catalitică, ce conține 13,5% izobutenă, se amestecă cu 3160 kg/h bioetanol, ce conține 0,2% apă, raportul molar etanol/izobutenă fiind de 1,4/1. După preîncălzirea la 50°C, cu presiunea de 14 bar, amestecul omogen ce conține reactanți este trimis în reactorul de etoxilare **R1**, ce este prevăzut cu reciclu extern de efluent de reacție în alimentare (rație 0,33), pentru a elimina din zona de reacție entalpia ce rezultă din procesul exoterm de adiție al etanolului la izobutenă.

Îndepărtarea din sistemul de reacție a entalpiei, dezvoltată de reacția de etoxilare a izobutenei, asigură menținerea constantă a unui gradient de temperatură $\Delta t = 20^\circ\text{C}$, temperatura efluentului de reacție la ieșirea din zona catalitică fiind de maximum 70°C. În aceste condiții de temperatură, la $p = 14$ at și la o viteză volumară LHSV de $2,2 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{cat}} \times \text{h}$, conversia izobutenei este de circa 80%.

Efluentul reactorul **R1** se amestecă cu 8500 kg/h fracția C_5 separată prin distilare din benzina de cracare catalitică, având compoziția: 3,7% g hidrocarburi C_4 , 70% g izobutan; 0,3% g 3-M-butenă-1, 15,0% g 2-M-butenă-1, 5% g pentenă-1 și 6% g *n*-pentan, amestecul rezultat după omogenizare este trimis, cu presiunea de 5 bar și temperatura de 50°C, pe talerul de alimentare al coloanei de distilare azeotropă **C2**. Aceasta, la temperatura de 65°C și la presiunea de 4,5 bar (rație de reflux 1), separă la vârf azeotropii hidrocarburilor C_4 , C_5 /etanol, iar din bază, la temperatura de 140°C și 5 bar presiune, este evacuat ETBE de concentrație 98,5% (4110 kg/h).

RO 123176 B1

1 Distilatul coloanei **C2** (27.450 kg/h), având compoziția: 1,8% izobutenă, 3% etanol,
3 4,9% 2-M-butenă-1 și 90% hidrocarburi C₄, C₅ de cracare catalitică, cu temperatura de 50°C,
5 este trimis la presiunea de 10 bar în alimentarea reactorului de eterificare **R2** unde, prin
7 contactarea fazei lichide cu stratul fix de cationit, au loc reacțiile exoterme de adiție a
 etanolului la izobutenă și 2-M-butenă-1, cu obținerea de ETBE și TAEE, temperatura
 efluentului la ieșirea din reactor fiind de circa 60°C. La această temperatură, $p = 10$ at și
 $LHSV=2m^3/m^3_{cat} \times h$, conversia izobutenei ajunge la 95% și a 2-M-butan-1 la 60%.

9 În continuare, efluentul reactorului **R2** este debutanizat în coloana **C3**, care distilează
11 la vârf 16.900 kg/h azeotropul fracției C₄/etanol (2% alcool), iar din bază este evacuată
 benzina C₅ eterică (10.600 kg/h), cu un conținut în ETBE de 6,8% g și în TAEE de 12,7% g,
 ce este utilizat, împreună cu fluxul de ETBE (4110 kg/h) rezultat la baza coloanei **C2**, la
 obținerea benzinei ecologice.

RO 123176 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a etil-*terț*-butileterului, **caracterizat prin aceea că** se adăunează bioetanol, cu un conținut în apă de maximum 0,2%, la izobutena din fracția de hidrocarburi C₄ de cracare catalitică, în prezență de cationiți macroporoși puternic sulfonați, la un raport molar alcool/izobutenă de 1,4/1...1,5/1, în două etape, prima etapă la o temperatură de 50...70°C, o presiune de 14 bar și la o viteză volumară de 2...2,5 m³_{alim}/m³_{cat} x h, iar a doua etapă la o temperatură de 55...65°C, o presiune de 12 bar și la o viteză volumară de 1,5...2 m³_{alim}/m³_{cat} x h, după care amestecul de reacție rezultat se distilează prin distilare azeotropă, utilizând, ca agent de antrenare azeotropic, un amestec de hidrocarburi C₅-C₆, și, în continuare, amestecul de reacție se debutanizează și se obține etil-*terț*-butileter de concentrație minimum 98%. 3
5
7
9
11
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de antrenare azeotropic este ales dintre fracția *n*-pentan-izohexani cu un interval de distilare de 36...53°C, având o compoziție de 5% dimetil-butan, 32% 2M-pentan, 13% 3M-pentan și 50% *n*-pentan, și fracția *izo*-C₅ cu un interval de distilare 28...38°C, având o compoziție de 5% hidrocarburi C₅, 68% izopentan, 2% 3-M-butenă-1, 15% 2-M-butenă-1, 4,2% pentenă-1 și 5,8% *n*-pentan, procente fiind exprimate în greutate. 13
15
17
3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** azeotropul, format din etanol și hidrocarburile C₅-C₆ folosite ca agent de antrenare azeotropic, separat la vârful coloanei de distilare din care se separă la bază etil-*terț*-butileter, este recirculat în alimentarea primului reactor, pentru a se menține raportul molar etanol/izobutenă la un raport de 1,4/1...1,5/1 și pentru a menține constant gradientul de temperatură de 20°C. 19
21
23
4. Procedeu conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** distilarea azeotropă a amestecului de reacție, utilizând un agent de antrenare azeotropic, are loc după prima etapă de eterificare. 25
5. Procedeu conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** distilarea azeotropă a amestecului de reacție, utilizând un agent de antrenare azeotropic, are loc după a doua etapă de eterificare. 27
29
6. Instalație pentru obținerea etil-*terț*-butileterului prin procedeul definit în revendicarea 1, care cuprinde un prim reactor (R1) de eterificare, în care are loc reacția de etoxilare a izobutenei cu etanolul, un al doilea reactor (R2) de eterificare, în care are loc definitivarea reacției de eterificare, o coloană (C2) de distilare azeotropă, în care se separă alcoolul din etil-*terț*-butileter și care este amplasată între cele două reactoare de eterificare (R1 și R2), o coloană (C3) de debutanizare, ce separă azeotropul fracția C₄/etanol, și niște coloane de distilare (C4 și C5), pentru recuperare alcool. 31
33
35

SCHEMA OPERATIILOR PRINCIPALE ALE TEHNOLOGIEI DE OBTINERE DE ETBE PRIN DISTILARE AZEOTROPA
izo-C₆ + nC₅

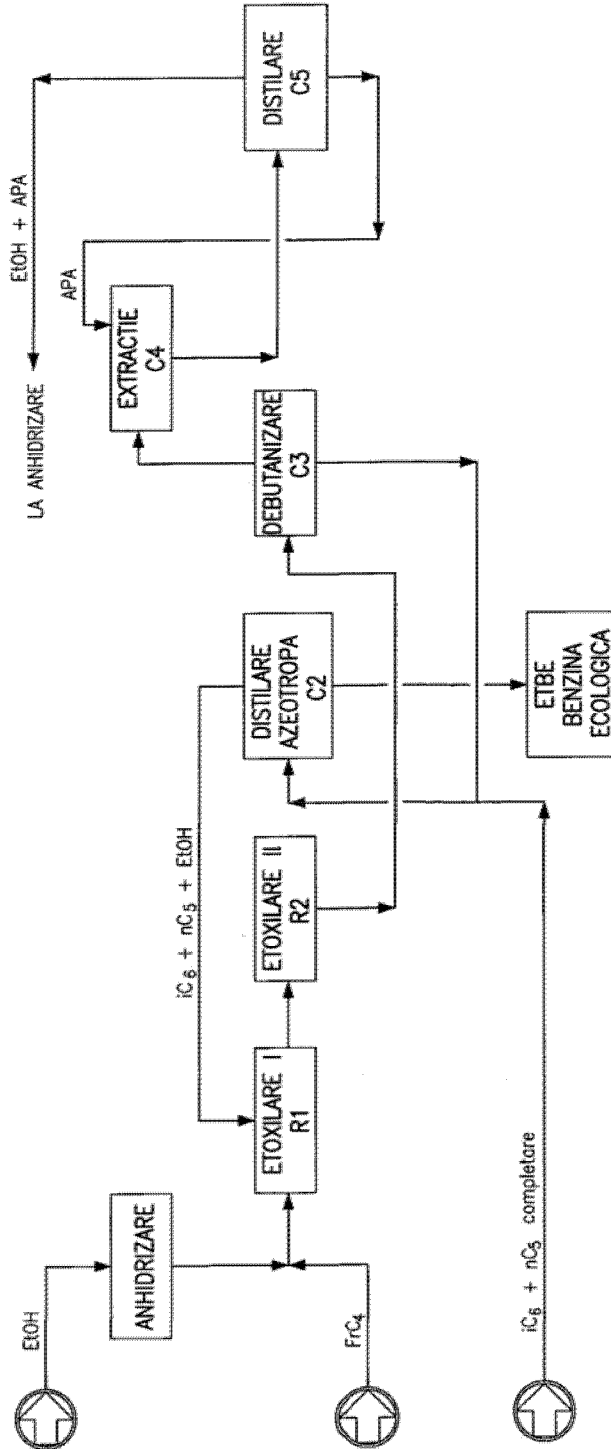


Fig. 1

SCHEMA OPERATIILOR PRINCIPALE ALE TEHNOLOGIEI DE OBTINERE DE ETBE PRIN DISTILARE AZEOTROPA
SI REACTIE CHIMICA CU FRACTIE IZO-C₅ (27-46°C) SEPARATA DIN BENZINA DE C.C.

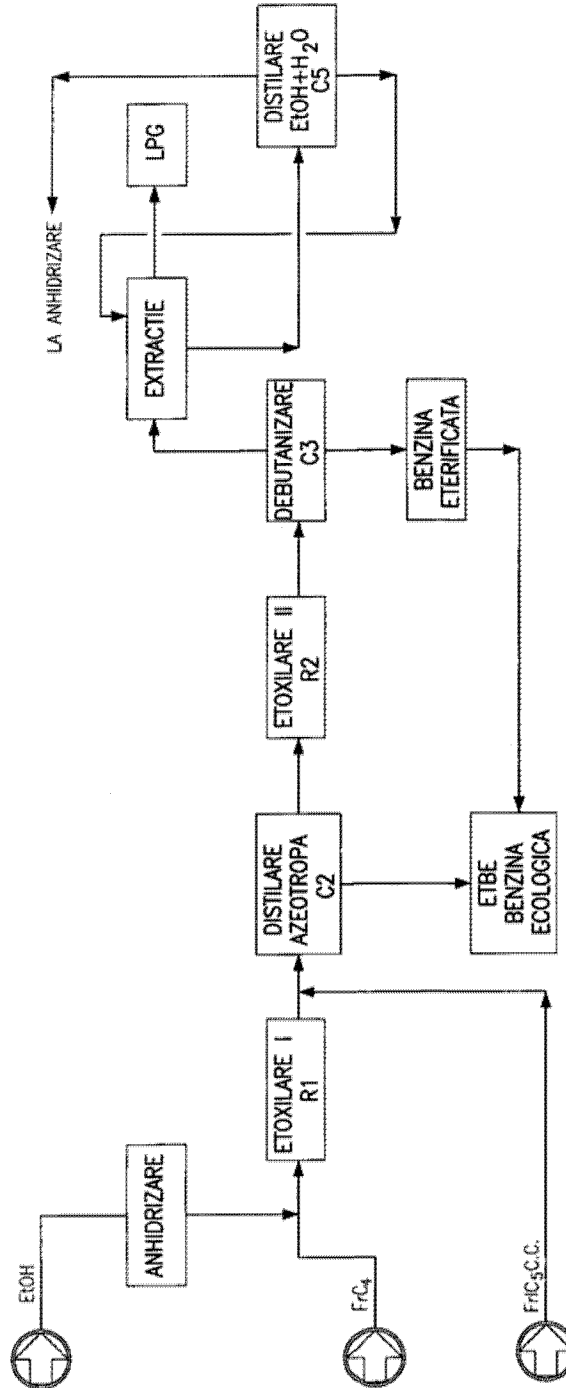


Fig. 2

SCHEMA DE PROCES PENTRU OBTINERE DE ETBE DIN BIOETANOL SI FR C4 DE C.C.

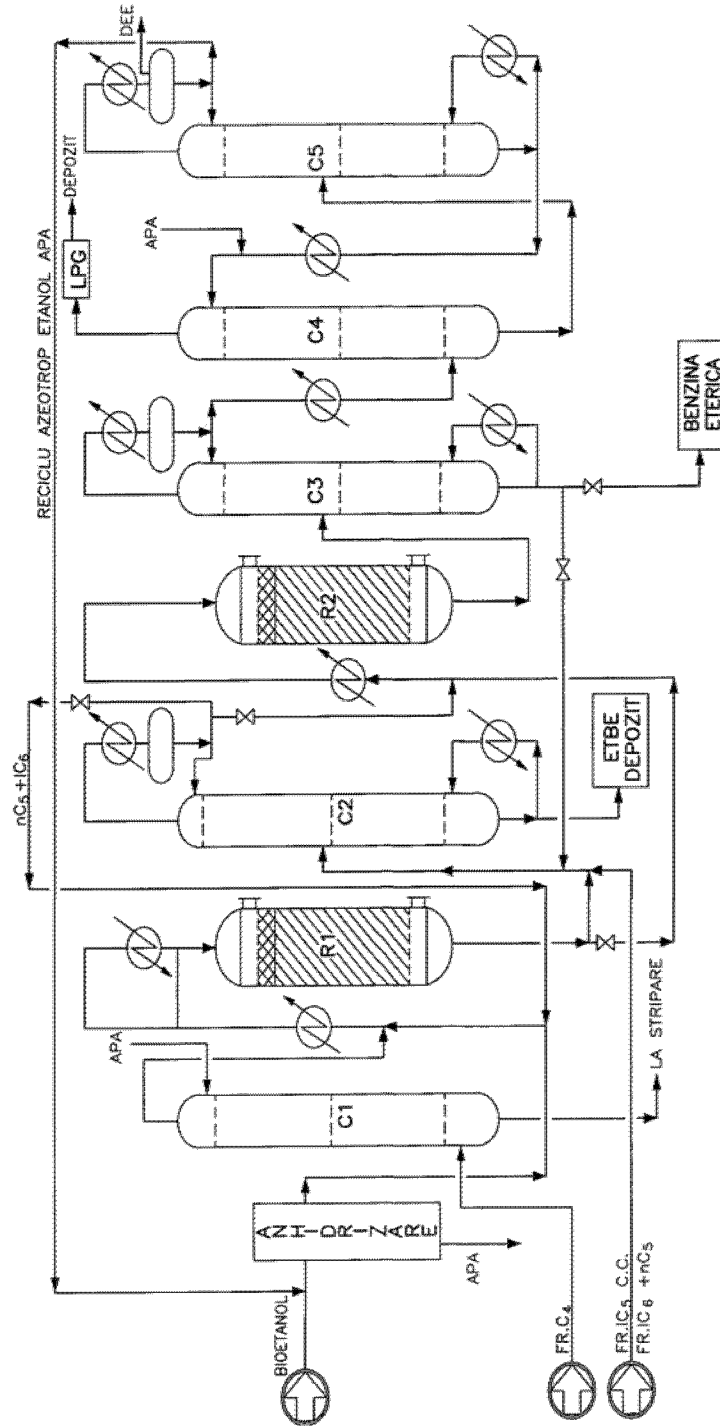


Fig. 3

