

O.50115 OPC

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A I
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	20-5-1975	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23009 A/74	21-5-1974	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TER-ALQUIL ETERES"		
71 SOLICITANTE (S)		
SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.		
72 INVENTOR (ES)		
Francesco Ancillotti, Gianni Oriani y Ermanno Pescarollo.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ter-alquil éteres.

Es sabido que los ter-alquil éteres pueden prepararse haciendo reaccionar un alcohol primario con olefinas dotadas de un doble enlace en un átomo de carbono terciario; así por ejemplo, el metanol reacciona con isobutileno o isoamilenos (2 metil penteno 1 ó 2 metil penteno 2) para formar, respectivamente, metil ter-butil éter (MTBE) y metil ter-amil éter (MTAE).

La reacción es selectiva para olefinas terciarias, de modo que constituye un procedimiento válido para la extracción de las mismas de corrientes olefínicas en las que estén contenidas juntamente con olefinas lineales no reactivas.

La reacción presenta un equilibrio tanto más favorable para la síntesis del éter cuanto más baja sea la temperatura de reacción, de acuerdo con su entalpía negativa.

Es sabido que la reacción es catalizada mediante ácidos de Lewis (tricloruro de aluminio, trifluoruro de boro), ácidos minerales (ácido sulfúrico), y ácidos orgánicos (ácidos alquil y aril sulfónicos, resinas de intercambio de iones).

Particularmente apropiadas para esta finalidad son las resinas de intercambio de iones en su forma ácida, y es sabido que los mejores resultados se obtienen de hecho con resinas macrorreticulares del tipo "Amberlyst 15".

Mediante tales catalizadores es posible alcanzar el equilibrio termodinámico con tiempos de contacto industrial-

mente aceptables, a temperaturas de 50-60°C.

A temperaturas inferiores, termodinámicamente más favorables, la cinética no es suficientemente alta para permitir en la práctica alcanzar el equilibrio. Este hecho  
5 limita las conversiones.

Evidentemente la conversión de un reactivo puede aumentarse aumentando en la alimentación el contenido del otro reactivo, pero ello supone una disminución de la conversión del reactivo en exceso. Ello puede traducirse  
10 en ciertos inconvenientes, tales como se producen por ejemplo en la síntesis del MTBE a partir de metanol e isobutileno contenido en una corriente olefínica; el empleo de un exceso de isobutileno tiene por consecuencia que la corriente olefínica, después de la separación del  
15 MTBE, contenga todavía un 5 - 10 % de isobutileno, constituyendo ello un inconveniente cuando dicha corriente deba utilizarse para la producción de anhídrido maleico o butadieno; por el contrario, un exceso de metanol hace muy costosa la purificación del MTBE debido a la formación  
20 de azeótropos.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible aumentar la conversión simplemente mediante el empleo de un proceso de reacción en dos etapas (reactor y post-reactor).

25 Constituye por tanto el objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de ter-alquil éteres, el cual se caracteriza porque se alimenta una corriente de hidrocarburos que contenga las olefinas

(con un doble enlace en el átomo de carbono terciario),  
juntamente con el alcohol primario, a una zona de reac-  
ción primaria (reactor primario) a una temperatura del  
orden de 50 a 90°C y a una presión del orden de 10-30  
5 atmósferas, se separa por destilación el éter producido  
de la corriente de hidrocarburos y del alcohol residual,  
y se alimenta la corriente de hidrocarburos que todavía  
contiene la olefina terciaria y el alcohol residual a una  
zona de reacción secundaria (post-reactor) en la que la  
10 reacción se realiza en fase líquida a una temperatura  
del orden de 60 a 100°C y a una presión del orden de  
15-40 atmósferas, en presencia de una resina ácida  
macrorreticular como catalizador. El éter producido se  
extrae seguidamente por destilación.

15 Además de obtenerse el éter deseado con conversiones  
muy elevadas, el procedimiento objeto de la presente inven-  
ción permite reducir la cantidad de olefina con un doble  
enlace en el átomo de carbono terciario a niveles infe-  
riores al 2 %.

20 Este resultado puede también lograrse cuando la  
olefina con doble enlace en el átomo de carbono terciario  
se halla en exceso con respecto al valor estequiométrico  
en la corriente de alimentación a la segunda etapa de  
reacción, debido a la formación de dímeros o polímeros  
25 de la propia olefina.

A continuación se describirá más detalladamente el  
procedimiento objeto de la presente invención, en relación  
con la Fig. 1 del dibujo adjunto, para el caso particular

de la preparación de MTBE, aunque, como se ha dicho, el procedimiento es válido para la preparación de cualquier ter-alquil éter, debiéndose interpretar la mencionada Fig. 1 como no limitativa de la propia invención.

5           Una corriente olefínica  $C_4$  conteniendo isobuteno, conducida por 1, se alimenta, juntamente con metanol conducido por 2, por el conducto 3 al reactor primario 4.

En dicho reactor primario 4 se transforma parcialmente el isobuteno en metil ter-butil éter. La mezcla que sale del reactor 4 por 5 se alimenta a la columna de destilación 6, del fondo de la cual se descarga metil ter-butil éter por 7.

De la porción superior de la columna 6 se descarga por 8 una corriente olefínica libre de MTBE, la cual es enviada a un reactor secundario 9 en el que, en fase líquida a una temperatura del orden de 60 a 100°C y en presencia de Amberlyst 15 como catalizador, la parte remanente del isobuteno se transforma en MTBE.

La corriente de hidrocarburos que abandona el reactor secundario 9 se envía entonces por 10 a una rectificación en la columna 11, a fin de separar todos los butenos, que se descargan como productos de cabeza por 12, y el MTBE, que se descarga como producto de fondo y se recicla por 13 a la columna de destilación 6.

25           La cantidad de isobutileno en la corriente olefínica  $C_4$  se reduce a niveles inferiores al 2 %. Incluso operando con un exceso de isobutileno en la corriente de alimentación al reactor secundario, dicha cantidad de isobutileno

se reduce a niveles inferiores al 2 % por dimerización del isobutileno. Juntamente con la dimerización del isobutileno se produce también una considerable isomerización de las olefinas lineales C<sub>4</sub>, tendiendo así a aproximarse al equilibrio termodinámico.

En efecto, en el caso de la reacción entre isobuteno y metanol, empleados en proporciones equimoleculares, se obtienen conversiones globales no inferiores al 98 %.

A continuación se exponen algunos ejemplos numéricos para una mejor ilustración de la invención, sin limitarla en modo alguno.

#### EJEMPLO 1

Una corriente olefínica de la siguiente composición:

	isobuteno	50,00 % en peso		
15	buteno 1	28,50 %	"	"
	buteno 2 trans	8,02 %	"	"
	buteno 2 cis	0,30 %	"	"
	otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	13,18 %	"	"

se mezcló con metanol a fin de obtener una proporción molar isobuteno/metanol = 1,0 y se alimentó a una velocidad espacial LHSV = 5 al reactor primario que contenía Amberlyst 15, haciéndose reaccionar en el mismo a una temperatura de 60°C y a una presión de 15 atmósferas.

La corriente de salida del reactor primario presentaba la composición siguiente:

	MTBE	57,59 % en peso		
	metanol	1,32 %	"	"
	isobuteno	2,22 %	"	"

buteno 1	22,16 % en peso
buteno 2 trans	6,23 % " "
buteno 2 cis	0,23 % " "
otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	10,25 % " "

5 y se alimentó a la columna de fraccionamiento, obteniéndose como producto de fondo MTBE con una pureza del 98 % y como producto de cabeza una corriente de la siguiente composición:

	MTBE	0,25 % en peso
10	metanol	1,89 % " "
	isobuteno	5,23 % " "
	buteno 1	52,81 % " "
	buteno 2 trans	14,86 % " "
	buteno 2 cis	0,56 % " "
15	otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	24,40 % " "

siendo la proporción molar isobuteno/metanol de 1,57 y las proporciones entre las olefinas lineales las siguientes:

	buteno 1/buteno 2 trans	=	3,55
20	buteno 1/buteno 2 cis	=	94,30

Esta corriente se hizo reaccionar en el reactor secundario en presencia de Amberlyst 15, a un LHSV igual a 5 y a una temperatura de 60°C, formándose un producto cuya composición fue la siguiente:

25	MTBE	5,15 % en peso
	metanol	vestigios
	isobuteno	1,97 % en peso
	buteno 1	50,70 % " "

buteno 2 trans	15,24 % en peso
buteno 2 cis	1,41 % " "
otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	24,68 % " "
olefinas C <sub>8</sub>	0,80 % " "

5 y en el que la proporción entre las olefinas lineales era la siguiente:

buteno 1/buteno 2 trans	=	3,32
buteno 1/buteno 2 cis	=	35,94

#### EJEMPLO 2

10 Una corriente alimentada al reactor secundario, con las mismas características que las de la corriente empleada en el Ejemplo 1, se hizo reaccionar sobre Amberlyst 15, a un LHSV de 5 y a una temperatura de 80°C, formándose un producto de la siguiente composición:

15	MTBE	5,15 % en peso
	metanol	vestigios
	isobuteno	1,15 % en peso
	buteno 1	45,37 % " "
	buteno 2 trans	16,28 % " "
20	buteno 2 cis	4,00 % " "
	otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	24,18 % " "
	olefinas C <sub>8</sub>	3,87 % " "

y en el que la proporción entre las olefinas lineales era la siguiente:

25	buteno 1/buteno 2 trans	=	2,79
	buteno 1/buteno 2 cis	=	11,34

#### EJEMPLO 3

Una corriente alimentada al reactor secundario, con

las mismas características que las de las corrientes empleadas en los Ejemplos 1 y 2, se hizo reaccionar sobre Amberlyst 15, a un LHSV de 5 y a una temperatura de 90°C, formándose un producto de la siguiente composición:

5	MTBE	5,15 % en peso
	metanol	vestigios
	isobuteno	0,70 % en peso
	buteno 1	30,72 % " "
	buteno 2 trans	21,69 % " "
10	buteno 2 cis	11,10 % " "
	otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	23,84 % " "
	olefinas C <sub>8</sub>	6,80 % " "

y en el que la proporción entre las olefinas lineales era la siguiente:

15	buteno 1/buteno 2 trans	=	1,42
	buteno 1/buteno 2 cis	=	2,77

#### EJEMPLO 4

Una corriente alimentada al reactor secundario, con las mismas características que las de las corrientes utilizadas en los ejemplos precedentes, se hizo reaccionar sobre Amberlyst 15, a un LHSV de 15 y a una temperatura de 90°C, formándose un producto de la siguiente composición:

	MTBE	5,15 % en peso
25	metanol	vestigios
	isobuteno	1,80 % en peso
	buteno 1	47,33 % " "
	buteno 2 trans	15,82 % " "

buteno 2 cis	3,23 % en peso
otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	24,37 % " "
olefinas C <sub>8</sub>	2,30 % " "

y en el que la proporción entre las olefinas lineales era

5 la siguiente:

buteno 1/buteno 2 trans = 3,00

buteno 1/buteno 2 cis = 14,65

#### EJEMPLO 5

10 Una corriente alimentada al reactor secundario, diferente de las precedentes y de la siguiente composición:

metanol	2,40 % en peso
isobuteno	4,20 % " "
buteno 1	53,25 % " "
buteno 2 trans	14,98 % " "
15 buteno 2 cis	0,56 % " "
otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	24,60 % " "

siendo la proporción molar entre isobuteno y metanol de 1

y con la siguiente proporción entre las olefinas lineales:

buteno 1/buteno 2 trans = 3,55

20 buteno 1/buteno 2 cis = 95,11

se hizo reaccionar sobre Amberlyst 15, a un LHSV de 5 y

a una temperatura de 60°C, formándose un producto cuya

composición era la siguiente:

MTBE	5,41 % en peso
25 metanol	0,43 % " "
isobuteno	0,76 % " "
buteno 1	52,25 % " "
buteno 2 trans	15,88 % " "

buteno 2 cis	0,66 % en peso
otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	27,60 % " "
olefinas C <sub>8</sub>	vestigios

y en el que la proporción entre las olefinas lineales era

5 la siguiente:

buteno 1/buteno 2 trans	=	3,29
buteno 1/buteno 2 cis	=	79,17

#### EJEMPLO 6

Una corriente alimentada al reactor secundario, dife-  
10 rente de las precedentes y de la siguiente composición:

MTBE	3,77 % en peso
metanol	4,55 % " "
isobuteno	2,03 % " "
buteno 1	54,83 % " "
15 buteno 2 trans	12,91 % " "
buteno 2 cis	0,28 % " "
otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	21,63 % " "

siendo la proporción molar entre isobuteno y metanol de  
0,255 y estando distribuidas las olefinas lineales de  
20 acuerdo con las siguientes proporciones:

buteno 1/buteno 2 trans	=	4,25
buteno 1/buteno 2 cis	=	195,82

se hizo reaccionar sobre Amberlyst 15 a un LHSV de 5 y a  
una temperatura de 80°C formándose un producto de la  
25 siguiente composición:

MTBE	6,49 % en peso
metanol	3,55 % " "
isobuteno	0,30 % " "

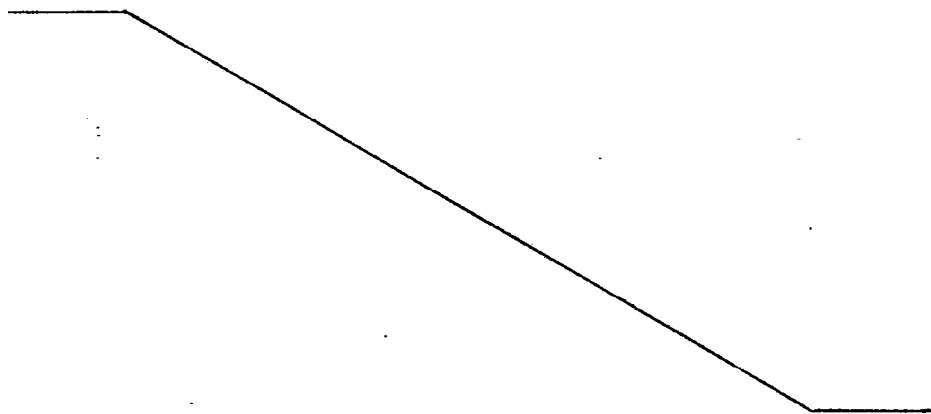
	buteno 1	54,60 % en peso
	buteno 2 trans	13,00 % " "
	buteno 2 cis	0,40 % " "
	otros hidrocarburos C <sub>4</sub>	21,66 % " "
5	olefinas C <sub>8</sub>	vestigios

en el que la proporción entre las olefinas lineales era la siguiente:

buteno 1/buteno 2 trans = 4,20

buteno 1/buteno 2 cis = 136,50

- 10            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a
- 15            la descrita en la Solicitud de Patente Nº 23009 A/74, depositada en Italia en 21 de Mayo de 1974, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resu-
- 20            mido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de ter-alquil éteres, comprendiendo la reacción de una olefina dotada de un doble enlace en el átomo de carbono terciario con un alcohol primario, caracterizado porque la olefina dotada del doble enlace en el átomo de carbono terciario se alimenta, en una corriente de hidrocarburos que la contenga, juntamente con el alcohol primario, a una zona de reacción primaria a una temperatura del orden de 50 a 90°C y a una presión del orden de 10 a 30 atmósferas, en la que la olefina reacciona parcialmente con el alcohol y se transforma en éter, el éter así formado se separa, por destilación, de la olefina terciaria y el alcohol primario residuales y de todos los demás hidrocarburos de la corriente de hidrocarburos, alimentándose todos los compuestos residuales a una zona de reacción secundaria en la que la reacción se realiza en fase líquida a una temperatura del orden de 60°C a 100°C y a una presión del orden de 15 a 40 atmósferas en presencia de una resina ácida macrorreticular como catalizador, y el éter producido se separa después, por destilación, de los demás hidrocarburos de la corriente, la cual queda de este modo prácticamente exenta de olefina terciaria.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como alcohol primario se elige metanol.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como olefina provista de un doble enlace en el átomo de carbono terciario se elige isobutileno y

como corriente de hidrocarburos que contengan la olefina se elige una corriente olefínica  $C_4$ .

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
5 caracterizado porque como alcohol primario se elige metanol  
y como olefina provista del doble enlace en el átomo de  
carbono terciario se elige isobutileno, siendo el éter  
producido metil-ter-butil éter.

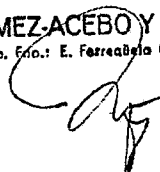
5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-  
dentes, caracterizado porque se eterifican las olefinas  
10 terciarias con un alcohol primario, y se separa por desti-  
lación el éter producido, obteniéndose una corriente de  
hidrocarburos exenta de olefinas terciarias.

6<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TER-ALQUIL  
ETERES,  
15 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente  
memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una  
sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 20 de Mayo de 1975.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI  
d. o. Edo.: E. Ferreráola Colón



ESQUEMA

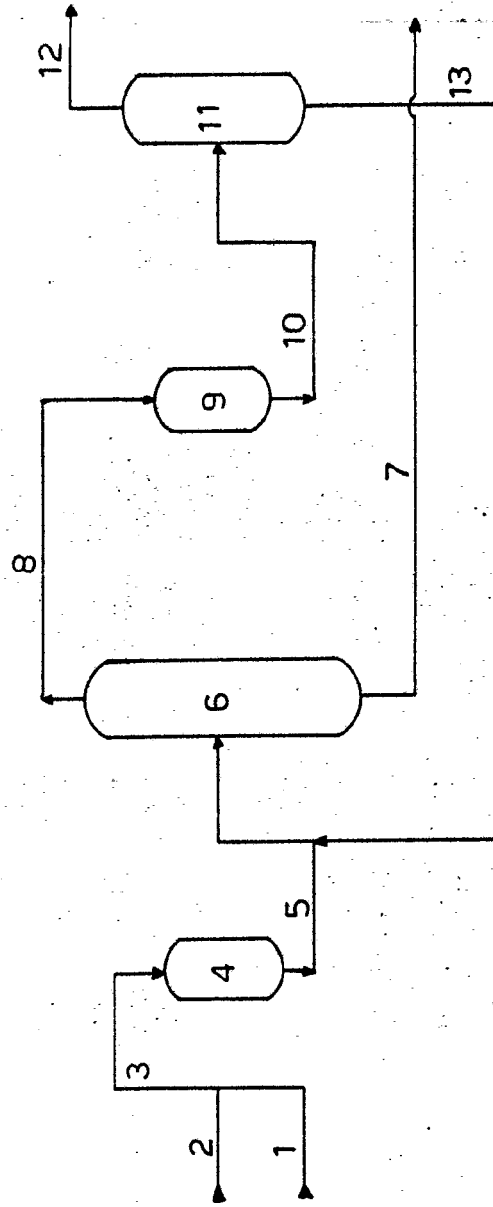


FIG.1

BARCELONA, 20 de Mayo de 1975  
SNAMPROGETTI S.P.A.  
**J. GOMEZACERO Y MOJET**  
Ingenieros Industriales

*J. G.*

**POOR  
QUALITY**

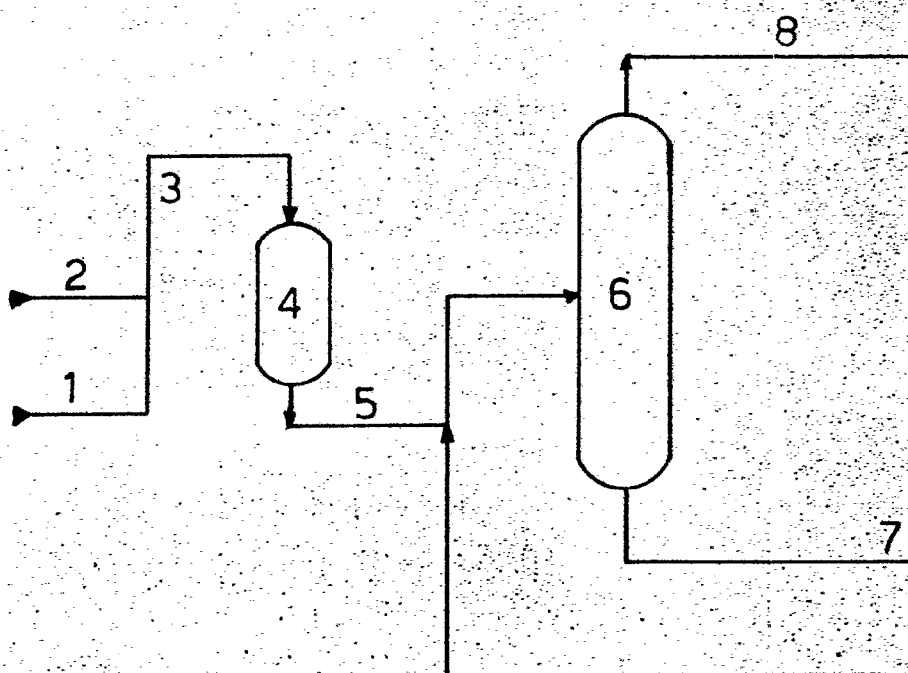


FIG. 1

