SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SIC

Organizacion CSA Ltda

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.** 00-24842

54. **TITULO** PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETERES EN UNA COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** C07C 41/05

71. **SOLICITANTE** INTEVEP, S.A.

DOMICILIO CARACAS, VENEZUELA

74. **APODERADO** RAMIRO CASTRO DUQUE

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.** 2000-04-05

2020/07

Atencion al cliente
5460831

AS: 82.220

REPUBLICA DE COLOMB

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREAC

00 24842

SOLICIT
TEN
VEN

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00024842 00000000 Folios: 22
Fecha (AMD): 2000-04-05 16:57:40
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social: INTEVEP, S.A.

No. de Identificación:

Representante Legal (Persona Jurídica):

País de Domicilio: Venezuela

Departamento o Estado:

Ciudad: Caracas

Dirección:

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre: RAMIRO CASTRO DUQUE

Dirección: Cra 7 No. 16-56 Piso 9

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es): Leonardo Escalante, Jose Castor Gonzalez, Zaida Hernandez

Dirección y Domicilio: San Antonio de los Altos, Venezuela; San Antonio de los Altos, Venezuela; Estado de Mirada, Venezuela

Identificación:

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención: PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETERES EN UNA COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA

PRIORIDAD REIVINDICADA BAJO EL CONVENIO DE PARIS

SI [X] NO [ ]

(33) País: US (32) Fecha: 99-04-06 (31) No. Solicitud: 09/286,722

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL:

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Suministrar un proceso para preparar éteres que incluye lkos pasos de: proporcionar una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas del grupo compuesto por iso-olefinas C-5, iso-olefinas C6 y mezclas de las mismas; mezclar la materia prima con alcohol alquilo de forma que provea una materia prima de reacción, alimentar la materia prima de reacción a una zona de reactor en la presencia de un primer catalizador de eterificación, mediante lo cual el alcohol alquilo reacciona con las iso-olefinas para formar éteres de alquil-tert-alquil.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C Protocolo No.14558	X
Recibo de la tasa respectiva $608.000 (Recibo No.19,338)	X
Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada)	
Traducción oficial	
Capítulo descriptivo	X
Dibujos, planos necesarios Informales	X
Capítulo reivindicatorio	X
Tarjeta archivo propietarios según formato	X
Tarjeta archivo temático según formato	
Extracto para resumen o para publicación según formato	
Arte final 12 x 12 cms	

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA DEL APODERADO

Abril 05, 2000
CPB/hsr.

CC. 170.322 de Btá TP. No. 1003 del C.S.J.

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00024842 00000000 Folios: 22

Fecha (AMD): 2000-04-05 16:57:40

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAI

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 19,338

FECHA : MARZO 22 DE 2000

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	576877	12,696,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
		TOTAL : $	608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO PEGADORA

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ETERES EN UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN CATALÍTICA

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un proceso para la preparación de éteres tales como tert-amil-metil-éter (TAME) y metil-tert-hexil-éter (MTHE). Más específicamente, la invención se refiere a un proceso que utiliza reactores de eterificación y destilación catalítica de manera que ofrezcan excelentes tasas de conversión de iso-olefinas C5 y C6 a TAME y MTHE.

Se conocen varios procesos para usar destilación catalítica con el fin de convertir iso-olefinas a éteres. Ejemplos de este tipo de métodos se encuentran incluidos en la Patente estadounidense No. 5,431,888 (Hickey y otros), en la Patente estadounidense No. 5,536,886 (Tamminen y otros), Patente estadounidense No. 5,313,005 (Smith, Jr y otros) y en la Patente estadounidense No. 5,689,013 (Jarvelin y otros).

En procesos convencionales, es difícil obtener conversión de iso-C5 e iso-C6 al mismo tiempo. Además, los procesos convencionales ofrecen alguna conversión, pero se aconsejan tasas de conversión más altas.

Por lo tanto, el objeto principal de la presente invención es suministrar un proceso mediante el cual se logren excelentes tasas de conversión de iso-olefinas a éteres.

Otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso en donde iso-olefinas C5 y C6 sean convertidos simultáneamente a TAME y MTHE, cada una con excelentes tasas de conversión.

Aún otro objeto de la presente invención es suministrar un proceso en donde las ventajas tanto de materiales reactores de eterificación y destilación catalítica sean combinados con el fin de lograr excelentes resultados.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención, los objetos y ventajas arriba mencionados se logran fácilmente.

Según la invención, se provee un proceso para preparar éteres que consiste de los pasos de proveer una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas del grupo compuesto por iso-olefinas C5, iso-olefinas C6 y mezclas de las mismas; mezclar dicha materia prima con alcohol alquilo con el fin de proporcionar una materia prima de reacción, alimentar dicha materia prima de reacción a una zona de reactor en la presencia de un catalizador mediante lo cual dicho alcohol alquilo reacciona con dichas iso-olefinas para formar éteres de alquil-tert-alquil con el fin de proveer una materia prima intermedia que contenga dichos éteres y dichas iso-olefinas sin reacción y alcohol alquilo; alimentar dicha materia prima intermedia a una columna de destilación catalítica que tenga un segundo catalizador de eterificación que defina una zona catalítica; mezclar alcohol alquilo adicional con dicha materia prima intermedia con el fin de formar azeotropos de dicho alcohol alquilo con dichas iso-olefinas sin reaccionar sin formar azeotropos de dicho alcohol alquilo con dichos éteres, mediante lo cual dicha zona catalítica es sustancialmente libre de dichos éteres y dicha iso-olefinas sin reaccionar reaccionan con dicho alcohol alquilo en dicha zona catalítica para formar éteres de alquil-tert-alquil adicionales.

Según la presente invención, la materia prima puede contener de manera preferente tanto isoolefinas C5 como C6 las cuales son convertidas a TAME y MTHE, respectivamente.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

A continuación se hará una descripción detallada de las realizaciones preferidas de la presente invención, con referencia a la figura adjunta la cual es una representación esquemática de una realización de un proceso de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención se refiere a un proceso para la producción de éteres, en particular éteres pesados tales como tert-amil-metil-eter (TAME) y metil-tert-hexil-eter (MTHE), en donde las ventajas de catalizadores de eterificación fijos y destilación catalítica son combinadas con el fin de

proporcionar excelentes tasas de conversión tanto de iso-olefinas C5 como C6.

La materia prima para el proceso de la presente invención incluye, de manera preferente, iso-olefinas C5 o C6 terciarias, preferiblemente, tanto iso-olefinas C5 como C6. Este tipo de olefinas se consiguen en corrientes de refinerías petroleras tales como nafta liviano de procesos de craqueado catalítico fluido (FCC) *(fluid catalytic cracking)* , croquizado demorado o craqueado al vapor. Muestras de materias primas típicas se mencionan en el ejemplo adjunto.

Haciendo referencia a la Figura, allí se ilustra una representación esquemática de una realización del proceso de la presente invención. En este proceso, la reacción se hace primero en una zona fija reactiva de eterificación (10) y luego en una zona de columna de destilación (12). La materia prima (14) y un alcohol alquilo (16) son mezclados para formar la materia prima de reacción que es alimentada a la zona de reactor (10), tal como se ilustra.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, el acohol alquilo y la materia prima son reacconados primero en una zona de reactor (10) y luego en la zona de la columna de destilación (12) de manera que reacionen las iso-olefinas C5, o los isoamilenos (2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno) con metanol para producir tert-amil-metil-éter (TAME), y también para que reaccionen las iso-olefinas C6 (2-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno *cis* y *trans*, 2-etil-1-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno y 1-metil-1-ciclopentano) con metanol para producir cuatro éteres isómeros diferentes los cuales son identificados como un grupo como metil-tert-hexil-eter (MTHE). Específicamente, estos cuatro isómeros son 2-metil-2-metoxi-pentano, 3-metil-3-metoxi-pentano, 2,3-dimetil-2-metoxi-pentano y 1-metil-1-metoxi-ciclopentano. Estas reacciones son deseables y con la presente invención se proveen de manera ventajosa, tasas de conversión excelentes con el fin de proveer los éteres deseados útiles como componentes de mezcla para gasolina y/o por lo tanto, como combustibles.

La materia prima (14) y el alcohol alquilo son alimentados de manera preferente a la zona de reactor (10) a una relación molecular de alcohol alquil:iso-olefinas entre aproximadamente 1,05 a aproximadamente 1,6. Esto es aconsejable con el fin de garantizar el exceso estoiquiométrico de alcohol alquilo para la reacción de eterificación y al mismo tiempo evitar demasiado alcohol alquilo que pueda provocar la dimerización de las iso-olefinas y la formación de productos secundarios no deseados.

La zona de reactor (10) puede ser cualquier catalizador fijo convencional de eterificación catalítica, y de manera preferente, puede ser provisto como un primer reactor (18) y un segundo reactor (20) conectados serialmente para tratar la materia prima de manera secuencial. Los reactores que muestra la Figura 1 son reactores de flujo ascendente, y se prefiere que en cada reactor se coloque un catalizador de eterificación adecuado. Dentro del alcance de la invención se pueden utilizar otras configuraciones.

Catalizadores de eterificación adecuados incluyen resinas convencionales porosas de intercambio de iones fuertemente acídicas, tales como la resina K2631 de Bayer, y las resinas A-15 y A-35 de Rohm and Haas.

En casos donde el material contenga porciones apreciables de diolefinas, es preferible que el primer reactor (18) esté provisto con un catalizador de eterificación dopado con una pequeña cantidad de un metal noble tal como paladio, el cual sirve para provocar la hidrogenación de las fracciones de diolefina a olefinas, así como alguna isomerización de doble enlace de olefinas. Esto es aconsejable con el fin de reducir la probabilidad de contaminar el catalizador de diolefinas, y también para aumentar en alguna medida la cantidad de olefinas reactivas que puedan ser convertidas a éteres de acuerdo con la presente invención. Si en el primer reactor (18) se desea una conversión de diolefina, también se aconseja una corriente (19) de hidrógeno al primer reactor (18). A continuación se describirá en mayor detalle esta realización de la invención.

Un alcohol alquilo de reacción adecuado para ser agregado de acuerdo con este proceso es metanol para la producción de TAME y MTHE. Si es aconsejable producir otros éteres, se pueden utilizar otros alcoholes alquilo apropiados.

Las reacciones de eterificación deseadas son otras exotérmicas y tienen lugar en la fase líquida a temperaturas y presiones moderadas. Por ello, los reactores (18, 20) pueden ser operados de manera conveniente, a presiones entre aproximadamente 1 barg y 30 barg, preferiblemente aproximadamente 10 barg, y a temperaturas entre aproximadamente 50°C y 95°C, preferiblemente entre aproximadamente 70°C y 85°C en un primer reactor (18) y aproximadamente a 65°C en el segundo reactor (20).

La reacción de eterificación de fase líquida realizada en las zonas (18, 20) es limitada termodinámicamente y en la salida del segundo reactor (20) típicamente se obtiene una conversión que se acerca al equilibrio. De este modo, la materia prima intermedia tratada parcialmente que sale del segundo rector (20), típicamente presentará una conversión de isolefinas C5 a TAME de al menos aproximadamente 50% por peso, y preferiblemente, entre aproximadamente 65% y 70%, y una conversión de iso-olefinas C6 a MTHE de al menos aproximadamente 25% por peso, y preferiblemente entre aproximadamente 30% y 40%. La materia prima intermedia restante incluirá iso-olefinas C5 y C6 no reaccionadas y metanol, así como otros elementos no reactivos contenidos en la materia prima original. La zona de la columna de destilación (12) operada según la presente invención proporciona, de manera ventajosa, conversión adicional de iso-olefinas C5 no reaccinoadas a TAME, de al menos aproximadamente 10% por peso, y conversión adicional de iso-olefinas C6 no reactivas a MTHE, de al menos aproximadamente 20% por peso.

Esta materia prima intermedia es luego alimentada a la zona de la columna de destilación (12), donde, de acuerdo con la presente invención, los éteres ya producidos son separados cuidadosamente de las iso-olefinas no reaccionadas y de alcohol alquilo, que en la presencia de un catalizador de eterificación adicional resulta en conversión adicional de las iso-olefinas no reaccionadas a TAME y MTHE adicionales. Se pueden

obtener excelentes tasas de conversión total si la zona del catalizador es separada y mantenida libre de éteres producidos.

Tal como se muestra en la Figura 1, la zona de la columna de destilación (12) puede incluir, de manera conveniente, una columna de destilación (22) con una entrada (24) y una salida (26) para la parte inferior, y una salida (28) para vapores y similares. De manera preferente, la columna (22) también está provista con un catalizador de eterificación que convenientemente puede ser en forma de una estructura de empaque catalítico que contenga el material catalítico dentro de una superficie permeable. El material de empaque catalítico típico, referido comúnmente como "pacas" también incluye, de manera preferente, un material catalítico como resina macroporosa fuertemente acídica, tal como la resina A-35 fabricada por Rohm and Haas. Preferiblemente, este empaque catalítico se provee en la columna (22) en una zona (30) donde los reactivos de fase líquida serán arreglados para provocar las reacciones de esterificación adicionales y deseadas. El resto de la columna (22) puede ser empacado de manera conveniente con un empaque aleatorio o estructurado no catalítico tales como los provistos por Solzer, Koch, Jaeger, Glitxch y Norton. En la sección no catalítica también se pueden utilizar bandejas en lugar de empaque, por ejemplo bandejas de tamizado, válvula (11) y tapas de burbuja (barboteador) (11).

También podrá desearse proveer la zona de columna de destilación (12) como dos columnas separadas. En esta configuración, la materia prima intermedia del reactor (20) sería alimentada inicialmente a una columna empacada con el empaque no catalítico, y luego a una columna que incluya el empaque catalítico y una zona catalítica. Tal como lo muestra la realización de la Figura 1, la alimentación del materia intermedio y metanol adicional, así como las condiciones de operación de la columna de destilación son manipuladas según la invención de manera que operen la zona catalítica sin cantidades apreciables de éteres presentes. Tal como se indica arriba, esto se logra monitoreando la relación de alcohol alquilo frente a la materia prima intermedia de modo que haya suficiente alcohol alquilo presente para formar azeotropos con iso-olefinas C5 y C6 en la materia prima, sin formar azeotropos con los éteres

producidos. Esto permite, de manera ventajosa, que los azeotropos de iso-olefina/alcohol alquilo hiervan en la zona catalítica donde tienen lugar las reacciones adicionales mientras los éteres producidos salen de la zona de la columna de destilación (12).

Según la presente invención es esencial controlar la relación de alcohol alquilo frente a iso-olefinas no reaccionadas en la columna de destilación (22) de modo que el alcohol alquilo forme azeotropos solo con los hidrocarburos C5 y C6 y no con los éteres ya producidos. Esto mantiene, de manera ventajosa, la zona catalítica (30) libre de éteres. Como ya se dijo arriba, la reacción de eterificación es una reacción limitada termodinámicamente, y por lo tanto, el éter en la zona catalítica (30) puede limitar de manera no conveniente las reacciones de eterificación y, en casos extremos puede causar reacciones inversas de éteres a iso-olefinas.

Con el fin de mantener las cantidades adecuadas de alcohol alquilo en la columna de destilación (22) se puede mezclar alcohol alquilo adicional bien sea directamente con el materia intermedio (24) tal como se ilustra en (32), o alimentarse directamente a la zona catalítica (30) tal como se ilustra en (34). Naturalmente, también se puede introducir alcohol alquilo adicional en otras reacciones.

Mediante una cuidadosa monitoria de las condiciones y relaciones de productos en la columna de destilación (22) se pueden obtener excelentes tasas de conversión adicionales tanto de iso-olefinas C5 como de C6 a TAME y MTHE, respectivamente. Se prefiere que las condiciones de operación en la columna de destilación sean mantenidas tal como se indica en la Tabla 1 siguiente

TABLA 1

- Presión = 20-60 psig (1,5-4,0 barg), (arriba)
- Temperatura del hervidor = 120 – 170°C
- Relación de reflujo = 0,7-2,5 (vol/vol)
- Relación metanol/iso-olefinas (Entrada columna) = 2,5-6,0 mol/mol

- Temperatura sección catalítica = 60 – 90°C
- Contenido de metanol en la fase líquida de la sección catalítica = 15 – 50 % por peso.

Si se mantienen las anteriores condiciones en la columna de destilación (22), se puede proveer una conversión total de iso-olefina C5 reactiva a TAME a valores de al menos aproximadamente 70% por peso, preferiblemente al menos aproximadamente 80% por peso, y conversión total de iso-olefinas C6 a MTHE de al menos aproximadamente 55% por peso, preferiblemente a menos aproximadamente 65% por peso.

La salida (26) de la columna (22), cuando es operada de acuerdo con el proceso de la presente invención, puede proporcionar una corriente de producto que contenga 90% o más de éteres convertidos, mientras que la corriente superior de la salida (28) contiene típicamente los compuestos inertes, metanol de exceso y una cantidad muy pequeña de iso-olefinas no reaccionadas pero reactivas.

Como ya se dijo, puede desearse proveer una corriente de hidrógeno (19) como material de alimentación al reactor (18) para reacción con el catalizador dopado con metal noble en la zona de reactor (10). Esto sirve, de manera ventajosa, para remover diolefinas no deseadas que de otra forma puedan contaminar el catalizador en la zona de reactor (10).

También se ha descubierto que la historia o procedimiento de inicio anterior de la columna afecta las condiciones internas de tal modo que se pueden formar azeotropos indeseados aún manteniendo la alimentación del material y las condiciones de operación dentro del rango deseado. Esto significa que se pueden lograr varios estados constantes dependiendo de la manera en que la columna haya sido operada anteriormente. Por ejemplo, si la columna tiene altas concentraciones internas de metanol debido a condiciones de operación previas, entonces será muy probable que se formen azeotropos TAME-MeOH llevando a conversiones muy bajas de isoamilenos a TAME, aún con una materia prima que tenga una cantidad reducida de metanol y bajo condiciones de operación que en otras situaciones den conversiones altas a éteres. Esto es obvio si la columna es iniciada cargada completamente con metanol. Si la mezcla

de metanol-hicrocarburos es luego introducida en la columna, es prácticamente inevitable la formación de azeotropos indeseados. De otra parte, si la columna es iniciada libre de metanol, la formación de azeotropos dependerá principalmente de la composición de la materia prima de alimentación (relación metanol/hidrocarburos) y de las condiciones de operación.

El siguiente ejemplo demuestra la importancia de ciertos parámetros del proceso de acuerdo con el proceso de la presente invención.

EJEMPLO

En este ejemplo se utilizó una planta piloto con una configuración sustancialmente similar a la que aparece en la Figura. El primer catalizador fijo fue cargado con 250 cc (92,5 g) de resina macroporosa fuertemente acídica dopada con 3g/l de paladio. Este es un catalizador de Bayer y referido como K2634. Esta resina dopada fue colocada en la parte inferior del reactor, mientras que la parte superior del primer reactor fue cargada con 125 cc (46,5g) de resina macroporosa fuertemente acídica sin paladio, que es un catalizador de Bayer identificado como K2631. El segundo catalizador fijo contenía 375 cc (138,7g) de mismo catalizador no dopado K2631. En la zona de la columna de destilación se colocaron dos columnas, cada una con un diámetro de 3,54 cm y una altura de 8 m. La primera columna fue cargada con un empaque aleatorio no catalítico (4mm Propack de Scientific Developmnt Co.) En la segunda columna, la parte inferior de los seis metros de altura fueron cargados con un empaque de destilación catalítica que contenía 329 g de resina macroporosa fuertemente acídica (resina A-35 fabricada por Rohm and Haas), mientras que los dos metros superiores de esta segunda columna fueron cargados con el mismo empaque no catalítico de 4mm Propack.

La materia prima utilizada fue un corte de C5C6 obtenido de nafta liviana de craqueo catalítico (LCCN) *(light cataytic cracking naphta)* producida de una unidad de craqueo catalítico. La Tabla 2 siguiente contiene una descripción de la composición de tres materiales separados utilizados para tres operaciones separadas en este ejemplo.

La materia prima fue mezclada con metanol, con una pureza de 99,9% por peso, y se alimentó hidrógeno (pureza de 99.9%) a la materia prima en la entrada del primer reactor.

TABLA 2

		Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
C4 no reactivas	%/peso	9.96	12.90	13.98
C5 no reactivas	%/peso	31.35	32.26	30.82
2-Metil-Buteno-1	%/peso	5.05	5.00	5.15
2-Metil-Buteno-2	%/peso	9.75	9.42	5.27
3-Metil-Buteno-1	%/peso	0.89	0.94	1.51
C5 no reactivas	%/peso	32.96	27.78	28.63
4-Metil/3-Metil-Penteno-1	%/peso	1.07	1.03	1.05
2,3-Di-Metil-Buteno-1	%/peso	0.67	0.64	0.65
-Metil-Cis-Penteno-2	%/peso	0.37	0.37	0.37
4-Metil-Trans-Penteno-2	%/peso	1.14	1.12	1.19
2-Metil-Penteno-1	%/peso	1.86	1.92	1.81
2-Etil-Buteno-1	%/peso	0.52	0.58	0.52
2-Metil-Penteno-2	%/peso	2.18	2.33	2.45
3-Metil-Cis-Penteno-2	%/peso	1.35	1.43	1.60
3-Metil-Trans-Penteno-2	%/peso	1.32	1.37	2.08
1-Mwtil-Ciclo-Penteno	%/peso	0.23	0.25	1.63
C7 plus	%/peso	0.65	0.66	1.29
Total iso-olefinas C5 reactivas	%/peso	15.69	15.36	11.93
	%/peso	9.39	11.04	13.35

En términos generales, el efluente del segundo reactor fue mezclado con cantidades deseadas de metanol secundario con el fin de proporcionar la materia prima de reacción intermedia la cual fue alimentada a la sección media de la primera columna. En esta primera columna, los éteres formados en la zona de reactor inicial o en la segunda columna de destilación son separados en una corriente en el fondo que sale a un hervidor. Esta corriente también contiene pequeñas cantidades de metanol y de hidrocarburos no reaccionados.

Los vapores que salen de la parte superior de la primera columna son alimentados directamente al fondo de la segunda columna, donde entran en contacto con el empaque catalítico y donde tienen lugar las reacciones de eterificación deseadas. El líquido que proviene del fondo de la segunda columna es circulado a la parte superior de la primera columna para destilación adicional. Los vapores de la parte superior de la segunda columna contienen principalmente hidrocarburos C5 y C6 no reaccionados y metanol, y estos vapores son condensados, una fracción

es reciclada nuevamente a la parte superior de la segunda columna como reflujo, y el resto es obtenido como un producto superior.

El comportamiento adiabático de la segunda columna se mantuvo utilizando hornos eléctricos asociados con la segunda columna, controlados con el fin de cerciorarse que la transferencia neta de calor entre la columna y el medio ambiente fuera de cero.

La Tabla 3 muestra las principales condiciones de operación de la planta piloto para tres corridas diferentes, así como los resultados obtenidos para estas tres corridas.

TABLA 3

		Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Presión en los catalizadores fijos	(barg)	20.0	20.0	20.0
Presión en las columnas de destilación	(barg)	2.1	1.7	3.5
Temperatura promedio 1er catalizador fijo	(°C)	76.2	76.8	80.9
Temperatura promedio 2do catalizador fijo	(°C)	63.5	63.1	xx
Temperatura catalizador segunda columna	(°C)	82.8	82.8	95.1
Temperatura fondo primera columna	(°C)	140.4	121.8	165.2
Flujo de corriente alimentador C5/C6	(gr/hr)	270.3	307.1	414.5
Flujo de metanol primario	(gr/hr)	53.1	78.2	110.7
Flujo de metanol secundario	(gr/hr)	26.1	0.0	0.0
Relación Metanol/ (C4+C5+C6) a la columna	peso/peso	0.14	0.16	0.32
Relación metanol/iso-olefinas a la columna	mol/mol	5.3	2.8	3.7
Contenido de metanol en la alimen. Columna	(%/peso)	9.3	10.6	21.1
Contenido de metanol en el producto sup. de la columna	(%/peso)	17.9	18.0	18.1
Contenido de metanol en líquido del fondo de la sección catalítica de la segunda columna.	(%/peso)	26.0	32.8	50.1
Contenido TAME en líquido del fondo de la sección catalítica de la segunda columna.	(%/peso)	1.0	7.6	12.3
Contenido MTHE en líquido del fondo de la sección catalítica de la segunda columna	(%/peso)	0.0	1.5	1.9
Conversión de isoamilenos (producción de TAME)				
Catalizadores fijos primarios	(%)	80.0	71.2	44.0
Sección de destilación catalítica	(%)	28.3	-20.2	-13.8
Total	(%)	85.7	65.4	36.0
Conversión de iso-olefinas C6 (producción de MTHE)				
Catalizadores fijos primarios	(%)	38.5	35.6	23.9
Sección de destilación catalítica	(%)	55.5	33.8	30.1
Total	(%)	70.6	57.4	46.8

La corrida 1 representa un proceso realizado de acuerdo con la presente invención. En esta corrida, las columnas catalíticas fueron iniciadas correctamente, de manera que todo el metanol adicional fuera drenado de las columnas. La cantidad de metanol en la materia prima ón

fue controlada cuidadosamente con el fin de mantener su concentración lo suficientemente alta como para elevar los compuestos C5 y C6 y favorcer de este modo las reacciones de eterificación, y evitar al mismo tiempo la formación de azeotropos con éter que pudieran provocar la presencia de esos éteres en la zona catalítica de la columna.

La concentración de TAME en la zona catalítica de la columna de destilación bajo estas condiciones, fue de 1% por peso, y no había MTHE presente. Bajo estas condiciones, y tal como se muestra en la Tabla 3, la columna de destilación catalítica proporcionó un 25% de conversión adicional a TAME de los isoamilenos restantes, y un 55% de conversión a MTHE de las iso-olefinas C6 restantes. Esto reforzó la conversión total de olefinas a TAME y MTHE, respectivamente, a 86% y 71%, respectivamente. Este es un resultado excelente en comparación con los procesos convencionales.

En la corrida 2, el proceso fue iniciado con las columnas cargadas completamente con metanol. El contenido de metanol en la materia prima fue muy parecido al de la Corrida 1,a igual que la relación de metanol frente a hidrocarburos C5 y C6. La columna fue operada continuamente bajo condiciones constantes similares a las del Ejemplo 1, hasta cuando se hizo evidente que se hubo logrado un estado constante. Los resultados de estado constante demostraron que una alta concentración de TAME estaba presente en la zona catalítica de las columnas de destilación (7.5% por peso), y una concentración moderada de MTHE (1.5% por peso). Estas concentraciones altas de éteres en la zona catalítica inhibieron el progreso de reacción, puesto que la reacción tiende a un equilibrio termodinámico, y por esta razón las tasas de conversión adicionales en la columna de destilación fueron muy bajas. Esto produjo una conversión total del proceso de iso-olefinas de 64% de TAME y 57% de MTHE, lo que es considerablemente reducido en comparación con los resultados arrojados por el proceso de la presente invención utilizando la Corrida 1.

Estos bajos resultados se deben a que fue imposible impedir la formación de azeotropos de éter-metanol, que no son convenientes, y que

estuvieron presentes en la sección catalítica de la columna y reversaron la reacción de eterificación deseada.

En la Corrida 3, la alimentación a las columnas de destilación se llevó a cabo mientras se mezclaba metanol con el fin de producir aproximadamente el doble de la concentración de metanol presente en las Corridas 1 y 2. Las columnas fueron iniciadas correctamente, es decir, todo el metanol fue drenado antes de introducir la materia prima.

Debido a la alta concentración de metanol, se formaron azeotropos con éteres y estuvieron presentes en la zona catalítica a una concentración de 1.23 %/peso de TAME y a una concentración de 2.0 %/peso de MTHE. Por esta razón, las reacciones en la zona catalítica reconvirtieron el TAME nuevamente a isoamilenos a una tasa de conversión de –14%, lo que redujo l producción total de TAME a solo el 36%. Por ello, es esencial mantener el contenido de metanol dentro de las condiciones de operación del proceso de la presente invención.

Esta invención podrá ser realizada de otras formas o llevada a cabo de otra s formas sin salirse del espíritu o características esenciales de la misma. Por lo tanto, la presente realización debe ser considerada en todos sus aspectos como ilustrativa más no limitante, indicándose el alcance de la invención por las reivindicaciones adjuntas y la intención es que todos los cambios que quepan dentro del significado y rango de equivalencia sean abarcados en la misma.

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso para preparar éteres, que consiste en los siguientes pasos:

proveer una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas del grupo compuesto por iso-olefinas C5, iso-olefinas C6 y mezclas de las mismas;

mezclar dicho materia prima con alcohol alquilo con el fin de proveer una materia prima de reacción;

alimentar dicha materia prima de reacción a una zona de reactor en la presencia de un primer catalizador de eterificación mediante lo cual el alcohol alquilo reacciona con dichas iso-olefinas para formar éteres alquil-ter-alquil con el fin de proveer una materia prima intermedia que contenga dichos éteres e iso-olefinas no reaccionadas y alcohol alquilo;

alimentar dicha materia prima intermedia a una columna de destilación catalítica que tenga un segundo catalizador de eterificación que defina una zona catalítica;

mezclar alcohol alquilo adicional a dicha materia prima intermedia con el fin de formar azeotropos de dicho alcohol alquilo con dichas iso-olefinas no reaccionadas sin formar azeotropos de dicho alcohol alquilo con dichos éteres, mediante lo cual dicha zona catalítica es sustancialmente libre de dichos éteres y dichas iso-olefinas no reaccionadas con dicho alcohol alquilo en dicha zona catalítica para formar éteres alqui-tert-alquil adicionales.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicho paso de alimentar dicha materia prima intermedia y dichos pasos de mezclado son realizados con el fin de proveer una relación molecular de alcohol alquilo total frente a dichas iso-olefinas no reaccionadas, de entre aproximadamente 2.5 y 6.0.

3. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicho paso de alimentar dicha materia prima intermedia y dicho paso de mezclado son realizados con el fin de proveer un contenido de metanol en dicha zona catalítica basado en el peso de la fase líquida en dicha zona de entre aproximadamente 15% a aproximadamente 59%.

4. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítica es operada a una presión de entre aproximadamente 1.5 barg y aproximadamente 4.0 barg.

5. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítica es operada a una temperatura de hervidor de entre aproximadamente 120° a aproximadamente 170°C

6. Un proceso según la reivindicación 6, en donde dicha columna de destilación catalítica es operada a una relación de reflujo por volumen de entre aproximadamente 0.7 a aproximadamente 2.5.

7. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítica es operada a una temperatura en dicha zona catalítica de entre aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C.

8. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicho alcohol alquilo es metanol.

9. Un proceso según la reivindicación1, en donde dichas iso-olefinas comprenden iso-C5 e iso-C6, y en donde dichos éteres comprenden tert-amil-metil-éter (TAME) y metil-tert-hezil-éter (MTHE).

10. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicho primer catalizador de eterificación comprende una resina acídica de intercambio de iones.

11. Un proceso según la reivindicación 10, en donde dicha zona de reactor comprende una pluralidad de zonas de reacción incluida una primera zona y al menos una zona adicional, cada una conteniendo un catalizador de eterificación, y en donde dicho catalizador de eterificación en dicha primera zona está dopado con un metal noble.

12. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicho paso de mezclar dicha materia prima con alcohol alquilo proporciona dicha materia prima de reacción a dicha zona de reactor que tiene una relación molecular de alcohol alquilo:iso-olefinas de entre aproximadamente 1.05 a aproximadamente 1.6.

13. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicho segundo catalizador de eterificación comprende una resina macroporosa acídica.

14. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha materia prima es C5/C6 cortada de un nafta liviano de craqueo catalítico (LCCN) *(light catalytic cracking naphta).*

15. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítica provee una conversión de dichas iso-olefinas C5 no reaccionadas a tert-amil-metil-éter (TAME) de al menos aproximadamente 10% por peso

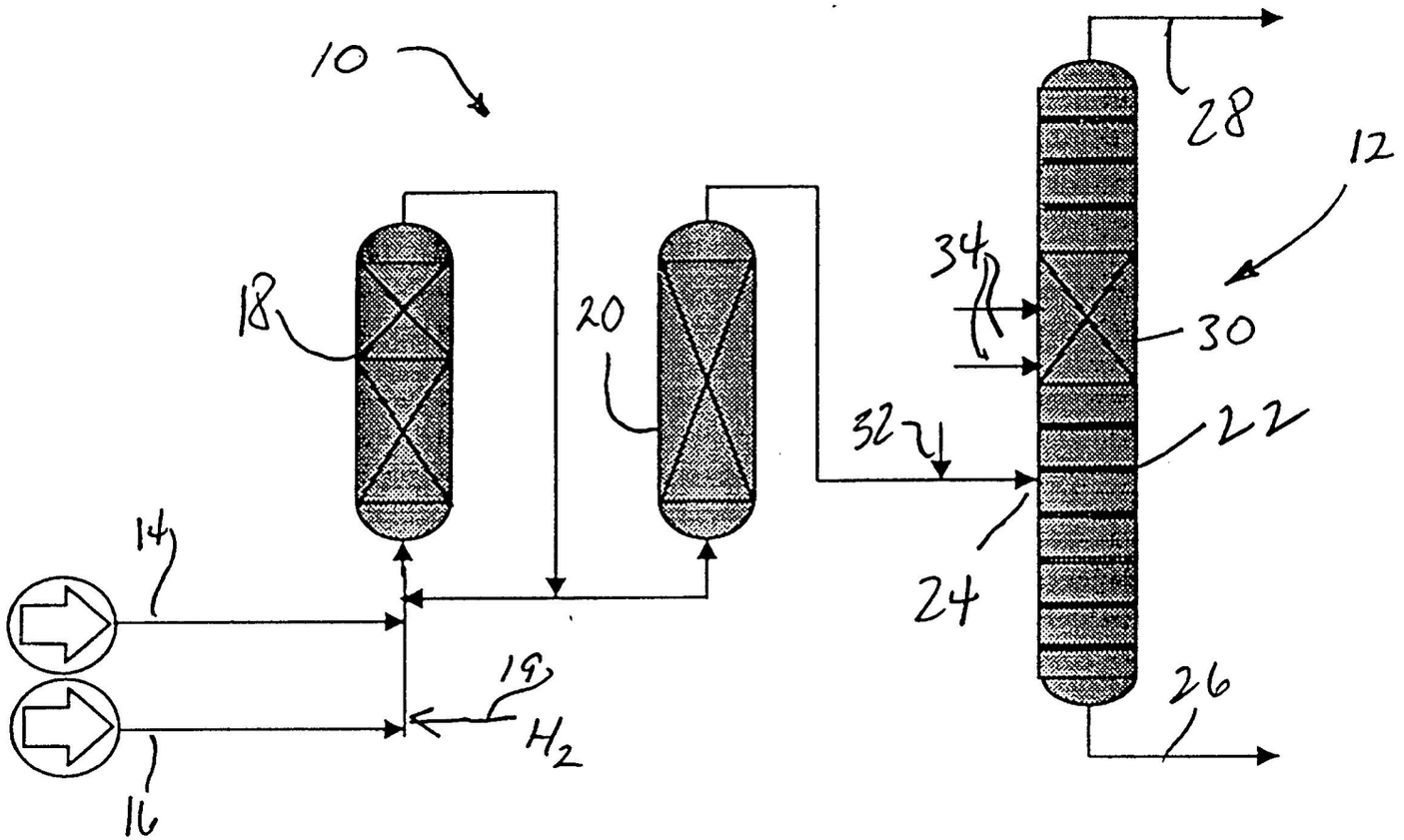
16. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítica provee una conversión de dichas iso-olefinas C6 a metil-tert-hexil-éter (MTHE) de al menos aproximadamente 20% por peso.

17. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha materia prima contiene iso-C5 e iso-C6, y en donde dicha zona de reactor y dicha columna de destilación catalítica proveen una conversión total de dicha iso-C5 a tert-amil-metil-eter (TAME) de al menos aproximadamente 70% por peso, y una conversión total de dicha iso-C6 a metil-tert-hexil-eter (MTHE) de al menos aproximadamente 55% por peso.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un proceso para preparar éteres que incluye los pasos de

Proporcionar una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas del grupo compuesto por iso-olefinas C-5, iso-olefinas C6 y mezclas de las mismas; mezclar la materia prima con alcohol alquilo de forma que provea una materia prima de reacción, alimentar la materia prima de reacción a una zona de reactor en la presencia de un primer catalizador de eterificación, mediante lo cual el alcohol alquilo reacciona con las iso-olefinas para formar éteres de alquil-tert-alquil con el fin de proveer una matria prima intermedia que contenga los éteres y las iso-olefinas no reacnoadas y alcohol alquilo; aimentar la materia prima intermedia a una columna de destilación catalítica que tenga un segundo catalizador de eterificación que defina una zona catalítica; mezclar alcohol alquilo adicional a la materia prima intermedia con el fin de formar azeotropos del alcohol alquilo con las iso-olefinas no reaccionadas sin formar azeotropos del alcohol alquilo con los éteres, mediante lo cual la zona catalítica es sustancialmente libre de los éteres y las iso-olefinas no reaccionadas reaccionen con dicho alcohol alquilo en la zona catalítica para formar éteres alquil-tert-alquil adicionales.



FIGURE

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00024842 00000000
Fecha (AMD): 2000-04-05 16:57:40
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 22

Comercio

JDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PA...

23

PATENTE DE INVENCIÓN [ ] **MODELO DE UTILIDAD [ ]**

- Nombre e identificación del Solicitante [ ]
- Nombre e identificación del Inventor [ ]
- Título o nombre de la Invención [ ]
- Descripción [ ]
- Reivindicaciones [ ]
- Resumen [ ]
- Comprobante de Pago [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

- Nombre e identificación del peticionario [ ]
- Nombre e identificación del inventor o diseñador [ ]
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse [ ]
- Representación gráfica [ ]
- Comprobante de pago [ ]

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

_____.
Firma Responsable

Fecha:_____.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-024842.

Fecha: 6 de abril del 2000.

Se certifica que:

Desde fecha 16 de julio de 1993, del folio 72036 al folio 72044 del libro de Protocolo Nº 240, obra el poder Nº 14558 conferido por INTEVEP, S.A.

domiciliado(a) en Caracas, Venezuela al doctor Ramiro Castro Duque y/o Hector Gómez Mejía.

Representante en Santafé de Bogotá D.C. los mismos.

Facultad para desistir y sustituir si.

Revisado.

Carrera 13 Nº 27-00 Pisos 5º y 10º
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-024842

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI [x] **NO [ ]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI [x] **NO [ ]** **NO APLICABLE [ ]** Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI [x] **NO [ ]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).

SI [x] **NO [ ]** **EXTEMPORANEAMENTE [ ]** Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.

SI [ ] **NO [x]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.

SI [ ] **NO [x]** **NO APLICABLE [ ]** Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).

SI [ ] **NO [x]** **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: En todo caso, deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, **en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses,** contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la perdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI [ ] **NO [x]** Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI [ ] **NO [x]** Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C.,6 de abril del 2000.

EXAMINADOR JURIDICO: Código 202002

Folio 26

DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES

2000-05-05
430

Primer **EXAMEN DE FORMA**

RADICACIÓN Nº 0-24842

CONCEPTO TÉCNICO Nº 662 **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL DE PATENTES** C07C 41/05

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención:**

SI ☒ NO ☐	Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
SI ☒ NO ☐	Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
SI ☒ NO ☐	Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
SI ☒ NO ☐	Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b).
SI ☒ NO ☐	Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
SI ☒ NO ☐	Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
SI ☐ NO ☒	Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
SI ☐ NO ☒	Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
SI ☐ NO ☒	Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
SI ☒ NO ☒	Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
SI ☐ NO ☒	Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
SI ☒ NO ☐	Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
SI ☐ NO ☒	**CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 05-V-00

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
1er examen de forma

CONCEPTO TÉCNICO No. **662**
EXPEDIENTE No. **0-24842**
IPC: **C07C41/05**

Las unidades de presión se deben expresar según el Sistema Internacional de unidades (SI).

Las expresiones "aproximadamente" y "al menos aproximadamente" son ambiguas y le restan precisión a las reivindicaciones.

Falta la tarjeta de archivo temático y el extracto para publicación. Si el resumen del extracto sobrepasa el límite del número de palabras establecidas se debe pagar el valor correspondiente asignado por la oficina por cada palabra adicional que se quiera publicar.

202001
Examinador Técnico de Patentes

Santa Fe de Bogotá, D.C. 5 de mayo de 2000

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

28

2000-05-11

EXPEDIENTE 00-024842

AUTO 0992

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor Ramiro Castro Duque, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiendo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE
Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los 09 MAY 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 11 MAY 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI____ NO____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

Carrera 13 N° 27-00 Pisos 5° y 10°
Conmutador 334 1221-2-3-4
Fax 281 3125
Santafé de Bogotá, D.C. - Colombia