29

82.220

REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

CONTESTACION A REPAROS - OBSERVACIONES
APORTACION DE NUEVA DOCUMENTACION A
UNA SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION O
MODELO DE UTILIDAD O DISEÑO INDUSTRIAL

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00024842 00000001 Folios: 62
Fecha (A'D): 2000-06-21 18:03:12
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 RESPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Solicitud de Patente
Expediente No. 00 024.842

CONTESTACION: Reparos ☐
Observaciones ☐
Otros ☐
NUEVA DOCUMENTACION APORTADA ☒

Para dar cumplimiento al Auto N°0992 notificado por estado el 11 de Mayo 2000

☒ PATENTE ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL

TITULO:
PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETERES EN UNA COLUMNA DE DESTILACION CATALITICA

SOLICITANTE:
INTEVEP, S.A.

INDICE DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

1 ☐ Nuevo capítulo reivindicatorio donde se han retirado las expresiones solicitadas por el examinador.
2 ☐ Nuevas páginas 5, 7 y 11 donde se han realizado las correcciones al Sistema Internacional de Unidades.
3 ☐ Copia certificada por la oficina de Patentes de Estados Unidos de la primera solicitud presentada para la misma invención, de la cual REIVINDICAMOS PRIORIDAD, junto con su correspondiente traducción al español.
4 ☐ Extracto para publicación y Tarjeta de Archivo Temático.
☐
☐

APODERADO: RAMIRO CASTRO DUQUE Código 340

DOMICILIO: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9 TEL: 2-812424

FIRMA:

NUMERO DE HOJAS 62

RADICADO POR: Nombres y Apellidos

Junio 20, 2000
CPB/hsr.

Impresos Calidad 2833953

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 10^5 Pa y $30X10^5$ Pa preferiblemente aproximadamente 10^6 Pa 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

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 = $1,5 \times 10^5$ Pa - $4,0 \times 10^5$ Pa
- 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

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	($X10^5$ Pa)	20.0	20.0	20.0
Presión en las columnas de destilación	($X10^5$ Pa)	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

35

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 dicha 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-tert-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 alquil-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 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 15% a 59%.

4. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítica es operada a una presión de entre 1,5 x 10^5 Pa y 4,0 x 10^5 Pa.

5. Un proceso según la reivindicación 1, en donde dicha columna de destilación catalítico es operada a una temperatura de hervidor de entre 120°C a 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 0,7 a 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 60°C a 90°C.

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

37

9. Un proceso según la reivindicación 1, 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-hexil-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 1,05 a 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 uno conversión de dichas iso-

38

olefinas C5 no reaccionadas a tert-amil-metil-éter (TAME) de 10% por peso

16. Un procede 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 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-éter (TAME) de 70% por peso, y una conversión total de dicha iso-C6 a metil-tert-hexil-éter (MTHE) de 55% por peso.

39

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un proceso para preparar éteres que incluye los pasos de proporcionar una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas de¡ 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 lo 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 materia prima intermedia que contenga los éteres y las iso-olefinas no reaccionadas y alcohol alquilo; alimentar la materia prima intermedia a uno 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.

12220

40

PA 231011

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 10, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: *09/286,722* ✓
FILING DATE: *April 06, 1999*

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

P. R. Grant

P. R. GRANT
Certifying Officer

41

98-461

APPLICATION FOR LETTERS PATENT

TO ALL WHOM IT MAY CONCERN:

BE IT KNOWN THAT LEONARDO ESCALANTE, JOSE CASTOR GONZALES and ZAIDA HERNANDEZ, citizens and residents of VENEZUELA, have invented certain new and useful improvements in PROCESS FOR PREPARATION OF ETHERS IN A CATALYTIC DISTILLATION COLUMN of which the following is a specification.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail in an envelope addressed to: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231

on APRIL 6, 1999
(Date of Deposit)

JANICE T. STATON
Name and Reg. No. of Person Signing

Signature

4/6/99
Date of Signature

EXPRESS MAIL #EM092147530US

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to a process for preparing ethers such as tert-amyl-methyl-ether (TAME) and methyl-tert-hexyl-ether (MTHE). More specifically, the invention relates to a process using etherification reactors and catalytic distillation so as to provide excellent conversion rates from C5 and C6 iso-olefins to TAME and MTHE.

Various processes are known for using catalytic distillation in order to convert iso-olefins to ethers. Examples of such methods include U.S. Patent No. 5,431,888 to Hickey et al., U.S. Patent No. 5,536,886 to Tamminen et al., U.S. Patent No. 5,313,005 to Smith, Jr. et al. and U.S. Patent No. 5,689,013 to Jarvelin et al.

In conventional processes, it is difficult to obtain conversion of both iso-C5 and iso-C6 together. In addition, conventional processes provide some conversion, but higher conversion rates are desirable.

It is therefore the primary object of the present invention to provide a process whereby excellent conversion rates of iso-olefins to ethers are achieved.

It is a further object of the present invention to provide a process wherein C5 and C6 iso-olefins are simultaneously converted to TAME and MTHE, each with excellent conversion rates.

It is a still further object of the present invention to provide a process wherein advantages of both fixed bed etherification reactors and catalytic distillation are combined to provide excellent results.

Other object and advantages of the present invention will appear hereinbelow.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, the foregoing objects and advantages have been readily attained.

According to the invention, a process is provided for preparing ethers, which process comprises the steps of providing a feedstock containing iso-olefins selected from the group consisting of C5 iso-olefins, C6 iso-olefins and mixtures thereof; mixing said feedstock with alkyl alcohol so as to provide a reaction feedstock, feeding said reaction feedstock to a reactor zone in the presence of a first etherification catalyst whereby said alkyl alcohol reacts with said iso-olefins to form alkyl-tert-alkyl ethers so as to provide an intermediate feedstock containing said ethers and unreacted iso-olefins and alkyl alcohol; feeding said intermediate feedstock to a catalytic distillation column having of a second etherification catalyst defining a catalytic zone; mixing additional alkyl alcohol to said

intermediate feedstock so as to form azeotropes of said alkyl alcohol with said unreacted iso-olefins without forming azeotropes of said alkyl alcohol with said ethers whereby said catalytic zone is substantially free of said ethers and said unreacted iso-olefins react with said alkyl alcohol in said catalytic zone to form additional alkyl-tert-alkyl ethers.

In accordance with the present invention, the feedstock may preferably contain both C5 and C6 iso-olefins which are converted respectively to TAME and MTHE.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

A detailed description of the preferred embodiments of the present invention follows, with reference to the attached figure which is a schematic representation of one embodiment of a process of the present invention.

DETAILED DESCRIPTION

The invention relates to a process for production of ethers, particularly heavy ethers such as tert-amyl-methyl-ether (TAME) and methyl-ter-hexyl-ether (MTHE), wherein the advantages of fixed bed etherification reactors and catalytic distillation are combined so as to provide excellent conversion rates of both C5 and C6 iso-olefins.

The feedstock for the process of the present invention preferably includes tertiary C5 or C6 iso-olefins, preferably both C5 and C6 iso-olefins. Such olefins are available in oil refinery streams such as light naphtha from fluid catalytic cracking (FCC), delayed coker or steam cracking processes. Samples of typical feedstocks are set forth in the example appended hereinbelow.

Referring to the Figure, a schematic representation of one embodiment of the process of the present invention is provided. In this process, reaction is carried out first in a fixed bed etherification reactor zone 10 and then in a distillation column zone 12. Feedstock 14 and an alkyl alcohol 16 are mixed to form a reaction feedstock and fed to reactor zone 10, for example as illustrated.

In accordance with the process of the present invention, alkyl alcohol and feedstock are reacted first in reactor zone 10 and then in distillation column zone 12 so as to react C5 iso-olefins, or isoamylenes (2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene) with methanol to produce tertiary-amyl-methyl-ether (TAME), and also to react C6 iso-olefins (2-methyl-1-pentene, 2-methyl-2-pentene, 3-methyl-2-pentene cis and trans, 2-ethyl-1-butene, 2,3-dimethyl-1-butene, 2,3-dimethyl-2-butene and 1-methyl-1-cyclopentane) with methanol to produce four different isomer ethers that

are identified as a group as methyl-tertiary-hexyl-ether (MTHE). These four isomers specifically are 2-methyl-2-methoxi-pentane, 3-methyl-3-methoxi-pentane, 2,3-dimethyl-2-methoxi-pentane and 1-methyl-1-methoxi-cyclopentane. These reactions are desirable, and excellent conversion rates are advantageously provided in accordance with the present invention, so as to provide the desired ethers which are useful as blending components for gasoline, and/or as fuels in their own right.

Feedstock 14 and alkyl alcohol 16 are preferably fed to reactor zone 10 at a molar ratio of alkyl alcohol to iso-olefins in the feed of between about 1.05 and about 1.6. This is desirable so as to insure a stoichiometric excess of alkyl alcohol for the etherification reaction, while avoiding too much excess alkyl alcohol which can promote the dimerization of iso-olefins and formation of undesired by-products such as dimethyl ether.

Reactor zone 10 may suitably be any conventional catalytic etherification fixed bed reactor, and may preferably be provided as a first reactor 18 and second reactor 20 connected serially for sequentially treating feedstock. Reactors are shown in Figure 1 as up-flow reactors, and it is preferred that a suitable etherification

catalyst be disposed in each reactor. Other configurations may be used within the scope of the invention.

Suitable etherification catalysts include conventional porous strongly acidic ion exchange resins such as K2631 resin provided by Bayer, and A-15 and A-35 resins provided by Rohm and Haas.

In cases where the feed contains appreciable portions of diolefins, it is preferred that first reactor 18 be provided with an etherification catalyst that is doped with a small amount of noble metal such as palladium, which metal serves to promote hydrogenation of the diolefin fractions to olefins, as well as some double bond isomerization of olefins. This is desirable so as to reduce the potential for fouling of the catalyst from diolefins, and also to increase to some extent the amount of reactive olefins which can be converted to ethers in accordance with the present invention. If diolefin conversion is desired in first reactor 18, a stream 19 of hydrogen to first reactor 18 is also desirable. This embodiment of the invention is further discussed below.

Suitable reaction alkyl alcohol to be added in accordance with this process is methanol for the production of TAME and MTHE. Other alkyl alcohols could be used as appropriate, if it is desirable to produce other ethers.

The desired etherification reactions are all exothermic and take place in the liquid phase at moderate temperatures and pressures. Thus, reactors 18, 20 may suitably be operated at pressures of between about 1 barg and about 30 barg, preferably about 10 barg, and at temperatures between about 50°C and about 95°C, preferably between about 70°C and about 85°C in first reactor 18 and about 65°C in second reactor 20.

The liquid phase etherification reaction carried out in zones 18, 20 is thermodynamically limited, and conversion approaching equilibrium is typically obtained at the outlet of second reactor 20. Thus, the partially treated intermediate feedstock exiting second reactor 20 will typically exhibit a conversion of C5 iso-olefins to TAME of at least about 50% (wt.), and preferably between about 65% and about 70%, and a conversion of C6 iso-olefins to MTHE of at least about 25% (wt.) and preferably between about 30% and about 40%. The remainder of the intermediate feedstock will include unreacted C5 and C6 iso-olefins and remaining methanol, as well as other unreactive elements contained in the original feedstock. The distillation column zone 12 operated according to the present invention advantageously provides additional conversion of unreacted C5 iso-olefins to TAME of at least about 10% (wt.), and additional

conversion of unreacted C6 iso-olefins to MTHE of at least about 20% (wt.)

This intermediate feedstock is then fed to distillation column zone 12 where, in accordance with the present invention, already produced ethers are carefully separated from the unreacted iso-olefins and alkyl alcohol which, in the presence of an additional etherification catalyst, results in further conversion of the unreacted iso-olefins to additional TAME and MTHE. By carefully separating and maintaining the catalyst zone free of produced ethers, excellent total conversion rates can be obtained.

As shown in Figure 1, distillation column zone 12 may suitably include a distillation column 22 having an inlet 24 and an outlet 26 for bottoms and an outlet 28 for vapors and the like. Column 22 also preferably is provided with an etherification catalyst which may suitably be in the form of a catalytic packing structure that contains the catalytic material inside a permeable surface. Typical catalytic packing material, commonly referred to as "bales", preferably also includes catalytic material as a strongly acidic macroporous resin such as A-35 manufactured by Rohm and Haas. This catalytic packing is preferably provided in column 22 at a zone 30 where liquid phase reactants will be arranged to promote the additional and desired

etherification reactions. The remainder of column 22 may suitably be packed with a non-catalytic random or structured packing such as those provided by Solzer, Koch, Jaeger, Glitsch and Norton. Trays can also be used in the non-catalytic section instead of packing for instance sieve trays, valve 11, and bubble caps 11 could be used.

It may also be desired to provide distillation column zone 12 as two distinct columns. In this configuration, intermediate feedstock from reactor 20 would be fed initially to a column which is packed with non-catalytic packing, and then to a column which includes the catalytic packing and a catalytic zone. As with the embodiment of the Figure, feed of intermediate feedstock and additional methanol as well as distillation column operating conditions are manipulated in accordance with the present invention so as to operate the catalytic zone without appreciable amounts of ethers being present. As set forth above, this is accomplished by monitoring the ratio of alkyl alcohol to intermediate feedstock such that sufficient alkyl alcohol is present to form azeotropes with C5 and C6 iso-olefins in the feed, without forming azeotropes with the produced ethers. This advantageously allows for the iso-olefin/alkyl alcohol azeotropes to boil up into the catalytic zone where

additional reactions take place, while produced ethers exit distillation column zone 12.

In accordance with the present invention, it is critical to control the ratio of alkyl alcohol to unreacted iso-olefins in distillation column 22 such that alkyl alcohol forms azeotropes with only the C5 and C6 hydrocarbons, and not with the already produced ethers. This advantageously maintains catalytic zone 30 free of ethers. As set forth above, the etherification reaction is a thermodynamically limited reaction, and ether in the catalytic zone 30 can therefore undesirably limit further etherification reactions and, in extreme cases, could cause reverse reactions from ethers back to iso-olefins.

In order to maintain the appropriate amounts of alkyl alcohol in distillation column 22, additional alkyl alcohol can be mixed either directly with intermediate feedstock 24 as illustrated at 32, or may be fed directly to catalytic zone 30 as illustrated at 34. Of course, additional alkyl alcohol could be introduced at other locations as well.

By carefully monitoring conditions and ratios of products in distillation column 22, excellent additional rates of conversion of both C5 and C6 iso-olefins to TAME and MTHE respectively can be accomplished. It is preferred

that operating conditions in the distillation column be maintained as set out in Table 1 below:

TABLE 1

- Pressure = 20-60 psig (1.5-4.0 barg),(top)
- Reboiler Temperature = 120-170°C
- Reflux Ratio = 0.7-2.5 vol/vol
- Methanol/Iso-olefins Ratio (Column Inlet) = 2.5-6.0 mol/mol
- Catalytic Section Temperature = 60-90°C
- Methanol Content in the Liquid Phase of Catalytic Section = 15-50 wt.%

By maintaining the aforesaid conditions at distillation column 22, total conversion of reactive C5 iso-olefin to TAME can be provided at values of at least about 70% (wt.), preferably at least about 80% (wt.), and total conversion of C6 iso-olefins to MTHE can be obtained of at least about 55% (wt.), preferably at least about 65% (wt.).

Outlet 26 of column 22 when operated in accordance with the process of the present invention can provide a product stream containing 90% or more of converted ethers, while the top stream from outlet 28 typically contains the inert compounds, excess methanol and a very small amount of unreacted but reactive iso-olefins.

As set forth above, it may be desired to provide a hydrogen stream 19 as feed to reactor 18 for reaction with noble-metal doped catalyst in reactor zone 10. This advantageously serves to remove unwanted diolefins which would otherwise foul the catalyst in reactor zone 10.

It has also been found that the previous history or startup procedure of the column affects the internal conditions in such a way that undesired azeotropes may be formed even keeping the feed and the operating conditions within the desired range. This means that several steady states may be achieved depending on the way the column was operated previously. For instance, if the column has high internal concentrations of methanol, due to previous operating conditions, then it is very likely that the undesired TAME-MeOH azeotropes will form leading to very low conversions of isoamylenes to TAME, even with a feed that has a reduced amount of methanol and under operating conditions that in other situations will give high conversions to ethers. This becomes obvious if the column is started up fully loaded with methanol. If the mixture of methanol-hydrocarbons is then introduced in the column, the formation of undesired azeotropes is practically unavoidable. On the other hand, if the column is started up free of methanol, the formation of azeotropes will mainly

depend on the feed composition (ratio methanol/hydrocarbons) and on the operating conditions.

The following example demonstrates the importance of certain process parameters in accordance with the process of the present invention.

EXAMPLE

In this example, a pilot plant was used having a configuration substantially similar to that set forth in the Figure. The first fixed bed reactor was loaded with 250 cc (92.5g) of strongly acidic macroporous resin doped with 3g/l of palladium. This is a catalyst provided by Bayer and referred to as K2634. This doped resin was provided in the bottom portion of the reactor, while the top portion of the first reactor was loaded with 125 cc (46.25g) of strongly acidic macroporous resin without palladium, which is a catalyst provided by Bayer and identified as K2631. The second fixed bed reactor contained 375 cc (138.7g) of the same non-doped catalyst K2631. In the distillation column zone, two columns were provided, each having a diameter of 2.54 cm and height of 8m. The first column was loaded with a non-catalytic random packing (4mm Propack, provided by Scientific Development Co.). In the second column, the bottom six meters of height were loaded with a catalytic

distillation packing which contained 329g of strongly acidic macroporous resin (A-35 manufactured by Rohm Haas), while the top two meters of this second column were loaded with the same 4mm Propack non-catalytic packing.

The feedstock used was a C5/C6 cut obtained from a light catalytic cracking naphtha (LCCN) produced from a fluid catalytic cracking unit. Table 2 set forth below contains description of the composition of three separate feedstocks used for three separate operations in this example. The feedstock was mixed with methanol, which had a purity of 99.9% weight, and hydrogen (purity 99.9%) was fed to the feedstock at the inlet to the first reactor.

TABLE 2

		Run 1	Run 2	Run 3
Non-Reactive C4's	(wt.%)	9.96	12.90	13.98
Non-Reactive C5's	(wt.%)	31.35	32.26	30.82
2-Methyl-Butene-1	(wt.%)	5.05	5.00	5.15
2-Methyl-Butene-2	(wt.%)	9.75	9.42	5.27
3-Methyl-Butene-1	(wt.%)	0.89	0.94	1.51
Non-Reactive C6's	(wt.%)	32.96	27.78	28.63
4-Methyl/3-Methyl-Pentene-1	(wt.%)	1.07	1.03	1.05
2,3-Di-Methyl-Butene-1	(wt.%)	0.67	0.64	0.65
4-Methyl-Cis-Pentene-2	(wt.%)	0.37	0.37	0.37
4-Methyl-Trans-Pentene-2	(wt.%)	1.14	1.12	1.19
2-Methyl-Pentene-1	(wt.%)	1.86	1.92	1.81
2-Ethyl-Butene-1	(wt.%)	0.52	0.58	0.52
2-Methyl-Pentene-2	(wt.%)	2.18	2.33	2.45
3-Methyl-Cis-Pentene-2	(wt.%)	1.35	1.43	1.60
3-Methyl-Trans-Pentene-2	(wt.%)	1.32	1.37	2.08
1-Methy-Cyclo-Pentene	(wt.%)	0.23	0.25	1.63
C7 plus	(wt.%)	0.65	0.66	1.29
Total reactive C5 iso-olefins	(wt.%)	15.69	15.36	11.93
Total reactive C6 iso-olefins	(wt.%)	9.39	11.04	13.35

In general, the effluent from the second reactor was mixed with secondary methanol as desired so as to provide the intermediate reaction feedstock which was fed to the middle section of the first column. In this first column, ethers formed in the initial reactor zone or in the second distillation column are separated into a bottom stream, which exits to a reboiler. This stream also contains small amounts of methanol and unreacted hydrocarbons.

Vapors exiting the top of the first column are fed directly to the bottom of the second column, where they contact the catalytic packing and the desired etherification reactions take place. Liquid coming from the bottom of the second column is circulated to the top of the first column for further distillation. Vapors from the top of the second column contain mainly unreacted C5 and C6 hydrocarbons and methanol, and these vapors are condensed, a fraction is recycled back to the top of the second column as reflux, and the remainder is obtained as a top product.

Adiabatic behavior of the second column was maintained by using electric furnaces associated with the second column which were controlled to insure that the net heat transfer between the column and the environment was zero.

The main operating conditions for the pilot plant for three different runs, as well as the results obtained for these runs, are set forth in Table 3 below.

TABLE 3

		Run 1	Run 2	Run 3
Pressure in the fixed bed reactors	(barg)	20.0	20.0	20.0
Pressure in the distillation columns	(barg)	2.1	1.7	3.5
Avg. temperature 1st fixed bed reactor	(°C)	76.2	76.8	80.9
Avg. temperature 2nd fixed bed reactor	(°C)	63.5	63.1	----
Second Column Catalyst Temperature	(°C)	82.8	82.8	95.1
First Column Bottom Temperature	(°C)	140.4	121.8	165.2
Flow of C5/C6 feed stream	(gr/hr)	270.3	307.1	414.5
Flow of Primary Methanol	(gr/hr)	53.3	78.2	110.7
Flow of Secondary Methanol	(gr/hr)	26.1	0.0	0.0
Ratio Methanol/(C4+C5+C6) to Column	(wt/wt)	0.14	0.16	0.32
Ratio Methanol/Iso-olefins to Column	(mol/mol)	5.3	2.8	3.7
Methanol Content in the Column Feed	(wt.%)	9.3	10.6	21.1
Methanol Content in the Column Top Product	(wt.%)	17.9	18.0	18.1
Methanol Content in Liquid from Bottom of the Catalytic Section of the Second Column	(wt.%)	26.0	32.8	50.1
TAME Content in Liquid from Bottom of the Catalytic Section of the Second Column	(wt.%)	1.0	7.6	12.3
MTHE Content in Liquid from Bottom of the Catalytic Section of the Second Column	(wt.%)	0.0	1.5	1.9
Isoamylenes Conversion (TAME Yields)				
Primary Fixed Bed Reactors	(%)	80.0	71.2	44.0
Catalytic Distillation Section	(%)	28.3	-20.2	-13.8
Overall	(%)	85.7	65.4	36.0
C6 Iso-Olefins Conversion (MTHE Yields)				
Primary Fixed Bed Reactors	(%)	38.5	35.6	23.9
Catalytic Distillation Section	(%)	55.5	33.8	30.1
Overall	(%)	70.6	57.4	46.8

Run 1 represents a process carried out in accordance with the present invention. In this run, the catalytic columns were started in a proper way, such that all additional methanol was drained from the columns. The

amount of the methanol in the feed was controlled very carefully in order to keep its concentration high enough to lift the C5 and C6 compounds so as to favor etherification reactions, while avoiding formation of azeotropes with ether that would then encourage presence of such ethers in the catalytic zone of the column.

The concentration of TAME in the catalytic zone of the distillation column under these conditions was 1% (wt.), and no MTHE was present. Under these conditions, as set forth in Table 3, the catalytic distillation column provided an additional 28% conversion of remaining isoamylenes to TAME, and a 55% conversion of remaining C6 iso-olefins to MTHE. This boosted the total overall conversion of olefins to TAME and MTHE, respectively, to 86% and 71%. This is an excellent result as compared to conventional processes.

In Run 2, the process was started with the columns fully loaded with methanol. The methanol content in the feed was very similar to Run 1, as was the ratio of methanol to C5 and C6 hydrocarbons. The column was operated continuously under constant conditions similar to those of Example 1 until it was evident that a steady state had been reached. The steady state results showed that a high concentration of TAME was present in the catalytic zone of the distillation columns (7.6% (wt.)), and a moderate

concentration of MTHE (1.5% (wt.)). These high concentrations of ethers in the catalytic zone inhibited the reaction progress, since this reaction tends toward thermodynamic equilibrium, and for this reason the additional conversion rates in the distillation column were very low. In fact, a negative 20% conversion of C5 isoamylenes was indicated, thereby showing that TAME was actually being decomposed into isoamylenes in the catalytic zone in the distillation columns. This rendered a total process conversion of iso-olefins of 64% TAME and 57% MTHE, which is markedly reduced as compared to the results provided according to the process of the present invention using Run 1.

These poor results were caused because it was impossible to prevent the formation of the ether-methanol azeotropes, which are undesirable, which azeotrope remained present in the catalytic section of the column and reversed the desired etherification reaction.

In Run 3, the feed to the distillation columns was carried out while mixing additional methanol so as to provide approximately twice the concentration of methanol as was present in Runs 1 and 2. The columns were started properly, that is, all methanol was drained before introducing the feedstock.

61

Due to the high concentration of methanol, azeotropes with ethers were formed and a 12.3% (wt.) concentration of TAME and a 2.0% (wt.) concentration of MTHE were present in the catalytic zone. For this reason, the reactions at the catalytic zone were actually decomposing TAME back to isoamylenes, at a conversion rate of -14%, which reduced the overall yield to TAME to only 36%. Thus, it is critical to maintain the content of methanol within the operating conditions of the process of the present invention.

This invention may be embodied in other forms or carried out in other ways without departing from the spirit or essential characteristics thereof. The present embodiment is therefore to be considered as in all respects illustrative and not restrictive, the scope of the invention being indicated by the appended claims, and all changes which come within the meaning and range of equivalency are intended to be embraced therein.

WE CLAIM:

1. A process for preparing ethers, comprising the steps of:

providing a feedstock containing iso-olefins selected from the group consisting of C5 iso-olefins, C6 iso-olefins and mixtures thereof;

mixing said feedstock with alkyl alcohol so as to provide a reaction feedstock,

feeding said reaction feedstock to a reactor zone in the presence of a first etherification catalyst whereby said alkyl alcohol reacts with said iso-olefins to form alkyl-tert-alkyl ethers so as to provide an intermediate feedstock containing said ethers and unreacted iso-olefins and alkyl alcohol;

feeding said intermediate feedstock to a catalytic distillation column having a second etherification catalyst defining a catalytic zone;

mixing additional alkyl alcohol to said intermediate feedstock so as to form azeotropes of said alkyl alcohol with said unreacted iso-olefins without forming azeotropes of said alkyl alcohol with said ethers whereby said catalytic zone is substantially free of said ethers and said unreacted iso-olefins react with said alkyl alcohol in said catalytic zone to form additional alkyl-tert-alkyl ethers.

2. A process according to claim 1, wherein said step of feeding said intermediate feedstock and said mixing steps are carried out so as to provide a molar ratio of total alkyl alcohol to said unreacted iso-olefins of between about 2.5 and 6.0.

3. A process according to claim 1, wherein said step of feeding said intermediate feedstock and said mixing step are carried out so as to provide a methanol content in said catalytic zone based on weight of liquid phase in said zone of between about 15% and about 50%.

4. A process according to claim 1, wherein said catalytic distillation column is operated at a pressure of between about 1.5 barg and about 4.0 barg.

5. A process according to claim 1, wherein said catalytic distillation column is operated at a reboiler temperature of between about 120°C and about 170°C.

6. A process according to claim 1, wherein said catalytic distillation column is operated at a reflux ratio by volume of between about 0.7 and about 2.5.

7. A process according to claim 1, wherein said catalytic distillation column is operated at a temperature in said catalytic zone of between about 60°C and about 90°C.

8. A process according to claim 1, wherein said alkyl alcohol is methanol.

9. A process according to claim 1, wherein said iso-olefins comprise iso-C5 and iso-C6, and wherein said ethers comprise tert-amyl-methyl-ether (TAME) and methyl-tert-hexyl-ether (MTHE).

10. A process according to claim 1, wherein said first etherification catalyst comprises an acidic ion exchange resin.

11. A process according to claim 10, wherein said reactor zone comprises a plurality of reaction zones including a first zone and at least one additional zone, each containing an etherification catalyst, and wherein said etherification catalyst in said first zone is doped with a noble metal.

12. A process according to claim 1, wherein said step of mixing said feedstock with said alkyl alcohol provides said reaction feedstock to said reactor zone having a molar ratio of alkyl alcohol to iso-olefins of between about 1.05 and about 1.6.

13. A process according to claim 1, wherein said second etherification catalyst comprises an acidic macroporous resin.

14. A process according to claim 1, wherein said feedstock is a C5/C6 cut from a light catalytic cracking naphtha (LCCN).

15. A process according to claim 1, wherein said catalytic distillation column provides a conversion of said unreacted C5 iso-olefins to tert-amyl-methyl-ether (TAME) of at least about 10% (wt.).

16. A process according to claim 1, wherein said catalytic distillation column provides a conversion of said C6 iso-olefins to methyl-tert-hexyl-ether (MTHE) of at least about 20% (wt.)

17. A process according to claim 1, wherein said feedstock contains iso-C5 and iso-C6, and wherein said reactor zone and said catalytic distillation column provide a total conversion of said iso-C5 to tert-amyl-methyl-ether (TAME) of at least about 70% (wt.) and a total conversion of said iso-C6 to methyl-tert-hexyl-ether (MTHE) of at least about 55% (wt.).

09/20/99 "EXPRESS MAIL"

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process for preparing ethers includes the steps of: providing a feedstock containing iso-olefins selected from the group consisting of C5 iso-olefins, C6 iso-olefins and mixtures thereof; mixing the feedstock with alkyl alcohol so as to provide a reaction feedstock, feeding the reaction feedstock to a reactor zone in the presence of a first etherification catalyst whereby the alkyl alcohol reacts with the iso-olefins to form alkyl-tert-alkyl ethers so as to provide an intermediate feedstock containing the ethers and unreacted iso-olefins and alkyl alcohol; feeding the intermediate feedstock to a catalytic distillation column having a second etherification catalyst defining a catalytic zone; mixing additional alkyl alcohol to the intermediate feedstock so as to form azeotropes of the alkyl alcohol with the unreacted iso-olefins without forming azeotropes of the alkyl alcohol with the ethers whereby the catalytic zone is substantially free of the ethers and the unreacted iso-olefins react with said alkyl alcohol in the catalytic zone to form additional alkyl-tert-alkyl ethers.

PATENT

Attorney's Docket No. 98-461

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL, CONTINUATION OR CIP)

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is of the following type: *(check one applicable item below)*

- ☒ original
- ☐ design
- ☐ supplemental

NOTE: If the declaration is for an International Application being filed as a divisional, continuation or continuation-in-part application, do not check next item; check appropriate one of last three items.

- ☐ national stage of PCT

NOTE: If one of the following 3 items apply, then complete and also attach ADDED PAGES FOR DIVISIONAL, CONTINUATION OR CIP.

- ☐ divisional
- ☐ continuation
- ☐ continuation-in-part (CIP)

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

WARNING: If the inventors are each not the inventors of all the claims, an explanation of the facts, including the ownership of all the claims at the time the last claimed invention was made, should be submitted.

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name. I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

TITLE OF INVENTION

PROCESS FOR PREPARATION OF ETHERS IN A CATALYTIC DISTILLATION COLUMN

SPECIFICATION IDENTIFICATION

the specification of which: *(complete (a), (b) or (c))*

(a) ☒ is attached hereto.

(b) ☐ was filed on _____ as ☐ Serial No. 0 /_____ or ☐ Express Mail No., *as Serial No. not yet known* _____ and was amended on _____ *(if applicable)*.

NOTE: Amendments filed after the original papers are deposited with the PTO which contain new matter are not accorded a filing date by being referred to in the declaration. Accordingly, the amendments involved are those filed with the application papers or, in the case of a supplemental declaration, are those amendments claiming matter not encompassed in the original statement of invention or claims. See 37 CFR 1.67.

(c) ☐ was described and claimed in PCT International Application No. _____ filed on _____ and as amended under PCT Article 19 on _____ *(if any)*.

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information

☒ which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, § 1.56

(also check the following items, if desired)

☒ and which is material to the examination of this application, namely, information where there is a substantial likelihood that a reasonable examiner would consider it important in deciding whether to allow the application to issue as a patent, and

☒ In compliance with this duty there is attached an information disclosure statement in accordance with 37 CFR 1.98.

PRIORITY CLAIM (35 U.S.C. § 119)

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, § 119 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or of any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States of America listed below and have also identified below any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States of America filed by me on the same subject matter having a filing date before that of the application(s) of which priority is claimed.

(complete (d) or (e))

(d) ☒ no such applications have been filed.

(e) ☐ such applications have been filed as follows.

NOTE: Where item (c) is entered above and the International Application which designated the U.S. itself claimed priority check item (e), enter the details below and make the priority claim.

A. PRIOR FOREIGN/PCT APPLICATION(S) FILED WITHIN 12 MONTHS (6 MONTHS FOR DESIGN) PRIOR TO THIS APPLICATION AND ANY PRIORITY CLAIMS UNDER 35 U.S.C. § 119

COUNTRY (OR INDICATE IF PCT)	APPLICATION NUMBER	DATE OF FILING (day, month, year)	PRIORITY CLAIMED UNDER 37 USC 119
			☐ YES NO ☐
			☐ YES NO ☐
			☐ YES NO ☐
			☐ YES NO ☐
			☐ YES NO ☐

1 69

ALL FOREIGN APPLICATION(S), IF ANY FILED MORE THAN 12 MONTHS (6 MONTHS FOR DESIGN) PRIOR TO THIS U.S. APPLICATION

NOTE: If the application filed more than 12 months from the filing date of this application is a PCT filing forming the basis for this application entering the United States as (1) the national stage, or (2) a continuation, divisional, or continuation-in-part, then also complete ADDED PAGES TO COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY FOR DIVISIONAL, CONTINUATION OR CIP APPLICATION for benefit of the prior U.S. or PCT application(s) under 35 U.S.C. § 120.

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith. (*List name and registration number*)

Robert H. Bachman (19,374), Gregory P. LaPointe (28,395), Barry L. Kelmachter (29,999), and George A. Coury (34,309), all of Bachman & LaPointe, P.C., 900 Chapel Street, Suite 1201, New Haven, CT 06510-2802

(check the following item, if applicable)

☐ Attached as part of this declaration and power of attorney is the authorization of the above-named attorney(s) to accept and follow instructions from my representative(s).

SEND CORRESPONDENCE TO

Bachman & LaPointe, P.C.
900 Chapel Street, Suite 1201
New Haven, CT 06510-2802

DIRECT TELEPHONE CALLS TO: *(Name and telephone number)*

GREGORY P. LAPOINTE
(203) 777-6628

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

70

SIGNATURE(S)

NOTE: Carefully indicate the family (or last) name as it should appear on the filing receipt and all other documents.

Full name of sole or first inventor

LEONARDO (GIVEN NAME) — (MIDDLE INITIAL OR NAME) — ESCALANTE (FAMILY (OR LAST NAME))

Inventor's signature

Date Feb 19, 1999 Country of Citizenship Venezuela

Residence Urbanización La Morita. Res. La Sierra B. APTO 121. San Antonio de los Altos Venezuela

Post Office Address PDVSA-INTEVEP. P.O. Box 76343. Caracas 1070A - Venezuela.

Full name of second joint inventor, if any

JOSE (GIVEN NAME) — CASTOR (MIDDLE INITIAL OR NAME) — GONZALEZ (FAMILY (OR LAST NAME))

Inventor's signature

Date Feb 19, 1999 Country of Citizenship VENEZUELA

Residence C. EL PICACHO. RES. EL PICACHO. APTO 38. SAN ANTONIO DE LOS ALTOS VENEZUELA

Post Office Address PDVSA-INTEVEP. P.O. Box 76343. CARACAS 1070A VENEZUELA

Full name of third joint inventor, if any

ZAIDA (GIVEN NAME) — (MIDDLE INITIAL OR NAME) — HERNANDEZ (FAMILY (OR LAST NAME))

Inventor's signature

Date Feb. 19, 1999 Country of Citizenship VENEZUELA

Residence COLINAS DE CARRIZAL CALLE EL LAGO #258-A. ESTADO MIRANDA. VENEZUELA

Post Office Address PDVSA INTEVEP P.O. Box 76343. CARACAS 1070A VENEZUELA

CHECK PROPER BOX(ES) FOR ANY OF THE FOLLOWING ADDED PAGE(S) WHICH FORM A PART OF THIS DECLARATION

☐ Signature for third and subsequent joint inventors. *Number of pages added* _____

* * *

☐ Signature by administrator(trix), executor(trix) or legal representative for deceased or incapacitated inventor. *Number of pages added* _____.

* * *

☐ Signature for inventor who refuses to sign or cannot be reached by person authorized under 37 CFR 1.47. *Number of pages added* _____.

* * *

☐ Added page for signature by one joint inventor on behalf of deceased inventor(s) where legal representative cannot be appointed in time (37 CFR 1.47).

* * *

☐ Added pages to combined declaration and power of attorney for divisional, continuation, or continuation-in-part (C-I-P) application.

☐ Number of pages added _____

* * *

☐ Authorization of attorney(s) to accept and follow instructions from representative.

* * *

(If no further pages form a part of this Declaration, then end this Declaration with this page and check the following item:)

☒ This declaration ends with this page.

FIGURE

09360-0403 - 09360/2 - 09360-0403

A COVERBIND" COVER 1-800 366-6060
1/4" Classic PTO 1583-3 for 31-60 sheets

74

TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL ESPAÑOL de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No.09/286,722 relacionada con:

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

ANEXOS. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No.09/186,722 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente, Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Abril 10, 2000

ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO LA NORMA 35USC 111.

NÚMERO DE SOLICITUD: 09/286,722
FECHA DE PRESENTACIÓN: Abril 06, 1999

Por autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
P. R. Grant (Firmado)
P. R. GRANT
Funcionario de Certificaciones

SELLO ADHERIDO

98-461

SOLICITUD PARA TÍTULO DE PATENTE

75

A TODOS AQUELLOS A QUIENES PUEDA INTERESAR:

CONÓZCASE QUE LEONARDO ESCALANTE, JOSE CASTOR GONZALES y ZAIDA HERNANDEZ, ciudadanos y residentes de VENEZUELA, han inventado algunas nuevas y útiles mejoras en PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉTERES EN UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN CATALÍTICA de lo cual lo siguiente es una especificación.

Certifico por este medio que esta correspondencia está siendo depositada ante el Servicio Postal de los Estados Unidos como Correo Expreso en una cubierta dirigida al Comisionado Asistente de Patentes y Marcas, Washington, D.C: 20231 en Abril 6, 1999 (fecha de depósito)

YANICE T. STANTON
Nombre y número de registro
(firma ilegible)
Firma
4/6/99
Fecha de firma

CORREO EXPRESO #EMO92147530US

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La invención se relaciona con 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 US No. 5,431,888 (Hickey y otros), en la Patente US No. 5,536,886 (Tamminen y otros), Patente US No. 5,313,005 (Smith, Jr y otros) y en la Patente US No. 5,689,013 (Jarvelin y otros).

En procesos convencionales, es difícil obtener conjuntamente la conversión de iso-C5 e iso-C6. Adicionalmente, los procesos convencionales ofrecen alguna conversión, pero son deseables tasas de conversión más altas.

Consecuentemente es el objetivo principal de la presente invención suministrar un proceso mediante el cual se logren excelentes tasas de conversión de iso-olefinas a éteres.

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

Otro objetivo más 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 objetivos y ventajas arriba mencionados se logran fácilmente.

De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para preparar éteres que consiste de los pasos de proveer una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas de¡ grupo compuesto por iso-olefinas C5, iso-olefinas C6 y sus mezclas; 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 dichas iso-olefinas sin reaccionar reaccionan con dicho alcohol alquilo en dicha zona catalítica para formar éteres de alquil-tert-alquil adicionales.

77

De acuerdo con la presente invención, la materia prima puede contener de manera preferente tanto iso-olefinas C5 como C6 las cuales son convertidas a TAME y MTHE, respectivamente.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

Una descripción detallada de las modalidades preferidas de la presente invención sigue, con referencia a la figura adjunta la cual es una representación esquemática de una modalidad de un proceso de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención se relaciona con un proceso para la producción de éteres, particularmente éteres pesados tales como tert-amil-metil-éter (TAME) y metil-tert-hexil-éter (MTHE), donde las ventajas de los catalizadores de eterificación fijos y destilación catalítica se combinan 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, preferiblemente, iso-olefinas CS 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 rotura catalítica fluida (FCC), rotura demorada o rotura al vapor. Muestras de materias primas típicas se mencionan en el ejemplo anexo.

Con referencia a la Figura, se ilustra una representación esquemática de una modalidad 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) se mezclan 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 alcohol alquilo y la materia prima se reaccionan primero en una zona de reactor (10) y luego en la zona de la columna de destilación (1 2) de manera que reaccionen 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-dirnefil-2-buteno y l-metil-1-ciclopentano) con metanol para producir cuatro éteres isómeros diferentes que son identificados como un grupo metil-tert-hexil-eter (MTHE). Estos cuatro

isómeros son específicamente 2-metil-2-metoxi-pentano, 3-metil-3-metoxi-pentano, 2,3-dimetil-2-metoxi-pentano y l-metil-l-metoxi-ciclopentano. Estas reacciones son deseables y con la presente invención se proporcionan ventajosamente, 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 se alimentan preferiblemente a la zona de reactor (10) a una relación molecular de alcohol alquil : iso-olefinas entre alrededor de 1,05 a alrededor de 1,6. Esto es aconsejable con el fin de garantizar el exceso estequiométrico 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 en serie para tratar la materia prima, en secuencias. 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-] 5 y A-35 de Rohm and Haas.

En casos donde el material contenga porciones apreciables de diolefinas, es preferible que el primer reactor (18) está 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. Lo anterior 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). Enseguida se describirá en mayor detalle esta modalidad 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. Sí 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 alrededor de 1 barg y 30 barg, preferiblemente alrededor de 10 barg, y a temperaturas entre alrededor de 50°C y 95°C, preferiblemente entre alrededor de 70°C y 85°C en un primer reactor (18) y alrededor de 65°C en el segundo reactor (20).

La reacción de eterificación de fase líquida realizada en las zonas (18, 20) se limita 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 iso-olefinas C5 a TAME de por lo menos alrededor de 50% por peso, y preferiblemente, entre alrededor de 65% y 70%, y una conversión de iso-olefinas C6 a MTHE de por lo menos alrededor de 25% por peso, y preferiblemente entre alrededor de 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 de acuerdo con la presente invención proporciona, ventajosamente, conversión adicional de iso-olefinas C5 no reaccionadas a TAME, de por lo menos alrededor de 10% por peso, y conversión adicional de iso-olefinas C6 no reactivas a MTHE, de por lo menos alrededor de 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 obtener excelentes tasas de conversión total si la zona de¡ 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, preferiblemente, 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 Soizer, 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 (1l).

También puede desearse proporcionar 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 modalidad 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 de acuerdo con la invención de manera que operen la zona catalítica sin cantidades apreciables de éteres presentes. Tal como se indica arriba, esto se logra vigilando 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 producidas. Lo anterior permite, ventajosamente, 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).

De acuerdo con 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, ventajosamente, la zona catalítica (30) libre de éteres. Como ya se anotó 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 alquiló 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 vigilancia 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
Temperatura sección catalítica = 60 – 90°C
Contenido de metanol en la fase líquida de la sección catalítica = 15 - 50 % por peso.

Manteniendo 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 por lo menos alrededor de 70% por peso, preferiblemente por lo menos alrededor de 80% por peso, y conversión total de iso-olefinas C6 a MTHE de oí menos alrededor de 55% por peso, preferiblemente a menos alrededor de 65% por peso.

La salida (26) de la columna (22), cuando es operado 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, metano¡ de exceso y una cantidad muy pequeña de iso-olefinas no reaccionadas pero reactivas.

Tal como se expresó, 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, ventajosamente, 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 no deseados manteniendo aún la alimentación

de¡ 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 metano¡ 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 comienza completamente cargada con metanol. Si la mezcla de metanol-hidrocarburos es luego introducida en la columna, es prácticamente inevitable la formación de azeotropos no deseados. Por 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 de¡ 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 se muestra en la Figura. El primer catalizador fijo fue cargado con 250 cc (92,5 g) de resina macroporosa fuertemente acídica dopada con 3g/1 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 K263 1. 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 rotura catalítica (LCCN) producida de una unidad de rotura

83

catalítica. La Tabla 2 siguiente contiene una descripción de la composición de tres materiales separados

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	% en peso	9.96	12.90	13.98
C5 no reactivas	% en peso	31.35	32.26	30.82
2-Metil-Buteno-1	% en peso	5.05	5.00	5.15
2-Metil-Buteno-2	% en peso	9.75	9.42	5.27
3-Metil-Buteno-1	% en peso	0.89	0.94	1.51
C5 no reactivas	% en peso	32.96	27.78	28.63
4-Metil/3-Metil-Penteno-1	% en peso	1.07	1.03	1.05
2,3-Di-Metil-Buteno-1	% en peso	0.67	0.64	0.65
2-Metil-Cis-Penteno-2	% en peso	0.37	0.37	0.37
4-Metil-Trans-Penteno-2	% en peso	1.14	1.12	1.19
2-Metil-Penteno-1	% en peso	1.86	1.92	1.91
2-Etil-Buteno-1	% en peso	0.52	0.58	0.52
2-Metil-Penteno-2	% en peso	2.18	2.33	2.45
3-Metil-Cis-Penteno-2	% en peso	1.35	1.43	1.60
3-Metil-Trans-Penteno-2	% en peso	1.32	1.37	2.08
l-Metil-Ciclo-Penteno	% en peso	0.23	0.25	1.63
C7 plus	% en peso	0.65	0.66	1.29
Total iso-olefinas C5 Reactivas	% en 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 1a 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 es reciclada nuevamente a la parte s uperior 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.

Las principales condiciones de operación de la planta piloto para tres corridas diferentes, así como los resultados obtenidos para estas tres corridas se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Presión en los catalizadores fijos	20.9	20.0	20.0
Presión en las columnas de destilación	2.1	1.7	3.5
Temperatura promedio ler catalizador fijo (°C)	76.2	76.8	80.9
Temperatura promedio 2do catalizador fijo (°C)	63.5	63.1	-----
Temperatura catalizador segunda columna (°C)	82.9	82.8	95.1
Temperatura fondo primera columna (°C)	140.4	121.8	165.2
Flujo de corriente alimentador C5/C6	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 Columna alimentación (%/peso)	9.3	10.6	21.1
Contenido de metanol en el producto superior de la			

columna (% en peso)	17.9	18.0	18.1
Contenido de metanol en líquido del fondo de la sección catalítica de la segunda columna.	26.0	32.8	50.1
Contenido TAME en líquido del fondo de la sección catalítica de la segunda columna	1.0	7.6	12.3
Contenido MTHE en líquido del fondo de la sección (%/peso) catalítica de la segunda columna	0.0	1.5	1.9
Conversión de isoalquilenos (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 metano¡ adicional fuera fue controlada cuidadosamente con el fin de mantener su concentración lo suficientemente alta como para elevar los compuestos C5 y C6 y favorecer 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 dc- metanol en la materia prima

86

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 de¡ 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 de¡ 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 alrededor de el doble de la concentración de metanol presente en las Corridas 1 y 2. Las columnas fueron iniciadas correctamente, es decir, todo el metano[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 TÁME nuevamente a isoamilenos a una tasa de conversión de -1 4%, lo que redujo 1 producción total de TAME a solo el 36%. Por ello, es esencial mantener el contenido de metano¡ dentro de las condiciones de operación de¡ proceso de la presente invención.

Esta invención podrá ser realizada de otras formas o llevada a cabo de otras formas sin salirse del espíritu o características esenciales de la misma. Por lo tanto, la presente modalidad debe ser considerada en todos sus aspectos como ilustrativo 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 allí barcados.

REIVINDICACIONES:

87

Reivindicamos:

1. Un proceso para preparar éteres, que comprende los pasos de:

proporcionar una materia prima que contenga iso-olefinas seleccionadas del grupo compuesto por iso-olefinas C5, iso-olefinas C6 y sus mezclas;

mezclar dicha 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 de acuerdo con la reivindicación 1, 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 alrededor de 2,5 y 6.0.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 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 alrededor de 15% a alrededor de 59%.

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

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha columna de destilación catalítico es operada a una temperatura de hervidor de entre alrededor de 120°C a alrededor de 170°C

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

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

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho alcohol alquilo es metanol.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación l, donde dichas iso-olefinas comprenden iso-C5 e iso-C6, y en donde dichos éteres comprenden tert-amil-metil-éter (TAME) y metil-tert-hezii-éter (MTHE).

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

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, donde dicha zona de reactor comprende una pluralidad de zonas de reacción incluida una primera zona y por lo 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 de acuerdo con la reivindicación 1, 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 alrededor de 1.05 a alrededor de 1.6.

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

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha materia prima es C5/C6 cortada de un nafta liviano de rotura catalítica (LCCN).

89

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha columna de destilación catalítica proporciona una conversión de dichas iso-olefinas C5 no reaccionadas a tert-amil-metil-éter (TAME) de por lo menos alrededor de 10% por peso

16. Un procede de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha columna de destilación catalítica provee una conversión de dichas iso-olefinas C6 a metil-tert-hexil-éter (MTHE) de por lo menos alrededor de 20% por peso.

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha materia prima contiene iso-C5 e iso-C6, y donde dicha zona de reactor y dicha columna de destilación catalítica proporcionan una conversión total de dicha iso-C5 a tert-amil-metil-éter (TAME) de por lo menos alrededor de 70% por peso, y una conversión total de dicha iso-C6 a metil-tert-hexil-éter (MTHE) de por lo menos alrededor de 55% por peso.

EXTRACTO DE LA DIVULGACIÓN

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 sus mezclas; mezclar la materia prima con alcohol alquilo de forma que proporcione una materia prima de reacción, alimentar lo 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 materia prima intermedia que contenga los éteres y las iso-olefinas no reaccionadas y alcohol alquilo; alimentar la materia prima intermedia a uno 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.

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO TERMINADA ESTE 10 DE JUNIO DE 2000.