



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 330**

51 Int. Cl.:

C07C 41/00 (2006.01)

C07C 2/02 (2006.01)

C07C 2/56 (2006.01)

B01D 3/34 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03733858 .9**

96 Fecha de presentación : **16.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1513791**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

54 Título: **Método y aparato para destilaciones catalíticas.**

30 Prioridad: **11.06.2002 US 167196**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.09.2011

73 Titular/es:
CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES
10100 Bay Area Boulevard
Pasadena, Texas 77507, US

72 Inventor/es: **Grotten, Willibrord, A. y**
Maraschino, Mario, J.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 365 330 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Método y aparato para destilaciones catalíticas

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un aparato y al método para efectuar destilaciones catalíticas empleando una columna de pared dividida, por ejemplo, la eterificación de isoolefinas, particularmente isoolefinas de 5 átomos de carbono, con metanol para obtener el correspondiente éter terciario, en el cual se emplea la destilación catalítica en un reactor de destilación catalítica de pared dividida para separar simultáneamente el amilo terciario metil éter (TAME) y que reaccionar substancialmente todo el metanol para evitar el empleo de un sistema de recuperación del metanol separado.

15 Información afin

20 Una columna de destilación de pared dividida o columna de pared dividida, es un recipiente para destilación que tiene una división vertical que separa un lado del otro en toda la altura del recipiente. La columna de pared dividida puede tener una sección común de rectificación, una sección común de separación, o ambas. Estas columnas de pared dividida están profusamente descritas en las patentes U.S. n^{os} 4. 230. 533; 4. 582 569; 4. 826. 574; 5. 339. 648 y 5. 755. 933. Los métodos de diseño de ingeniería se supone que se emplean para asegurar una correcta distribución del vapor que fluye hacia arriba en los lados alternos de la columna de pared dividida. Estos métodos para controlar la división del vapor pueden ser activos o pasivos. También se supone que los métodos de diseño de ingeniería aseguran la correcta distribución del líquido en ambas caras del aparato de pared dividida. Dicha división está dispuesta a propósito para cumplir diseños específicos como se ha determinado mediante un análisis riguroso de simulación de la operación prevista.

30 Un empleo especializado de una columna de destilación, conocido como destilación catalítica, ha sido empleado en eterificaciones, hidrogenaciones, hidrosulfuraciones, isomerizaciones, tioeterificaciones, oligomerizaciones y otros. El proceso de destilación catalítica emplea un sistema catalítico (ver patente U.S. n^{os} 4. 215. 011 y 4. 302. 356) que proporciona al mismo tiempo tanto la reacción como la destilación, en el mismo reactor, por lo menos en parte, dentro del sistema catalizador. El método implicado se describe brevemente como un método en el que tienen lugar a la vez la reacción y la destilación gracias a la combinación, reactor-estructura de destilación, como se describe en diferentes patentes U.S. n^{os} 4. 242. 530; 4. 250. 052; 4. 232. 177; 4. 302. 356; 4. 307. 254; y 4. 336. 407.

40 La reacción de un alcohol y una olefina y la simultánea separación de los reactantes de los productos de reacción mediante destilación fraccionada se efectúa hace ya algún tiempo. El proceso está variadamente descrito en varias de las patentes anteriormente citadas y las patentes U.S. n^{os} 4. 504. 687; 4. 987. 807; y 5. 118. 873.

45 Como un ejemplo, en un sistema de eterificación de destilación catalítica, el alcohol y la isoolefina se alimentan a un reactor provisto de una columna de destilación, el cual tiene una zona de reacción y destilación que contiene el catalizador adecuado, como por ejemplo una resina ácida de intercambio catiónico, de preferencia en forma de una estructura de destilación catalítica y también, de preferencia, con una zona de destilación que contiene estructuras inertes de destilación, por ejemplo bandejas, sillas de montar, y similares. Como comprendidos en la eterificación de iC₄ y/o iC₅, la olefina y un exceso de metanol pueden alimentarse en primer lugar a un reactor de paso recto en donde la mayor parte de las olefinas se hacen reaccionar para formar el correspondiente éter, el éter metilo butilo terciario (MTBE) ó el éter metilo amilo terciario (TAME). Las sustancias alimentadas pueden contener tanto olefinas normales como isoolefinas. La reacción es altamente selectiva hacia las isoolefinas. El reactor de paso directo trabaja de preferencia a una presión suficiente para que la mezcla de reacción se encuentre en el punto de ebullición, con lo cual queda limitado que la temperatura aumente en el reactor, permitiendo con ello que el calor exotérmico de la reacción evapore parcialmente la mezcla. Un reactor de paso directo y el proceso están descritos más completamente en la patente U.S. n^o 4.950.803, la cual se incorpora a la presente como referencia.

55 El efluente del primer reactor se alimenta a continuación a un reactor de columna de destilación en donde las isoolefinas que no han reaccionado se convierten en éter, el exceso de metanol y los hidrocarburos que no han reaccionado se retiran como un producto de las "cabezas", mientras que el éter se retira en la corriente del producto del fondo.

60 Como se ha destacado más arriba, en la eterificación de las olefinas con un alcohol, se trabaja de preferencia, con un exceso de alcohol disponible. Este alcohol en exceso se recupera típicamente de la corriente de las "cabezas" en las unidades de la corriente más abajo.

65 En el caso de los sistemas de 5 átomos de carbono, el producto de las "cabezas" contendrá el nivel azeotrópico del MeOH, el cual es aproximadamente del 12% en peso. Si el flujo neto de metanol en la columna (permitiendo que éste reaccione en la columna) es menor que la concentración azeotrópica en el destilado, la concentración de

metanol en la zona de destilación de la reacción será relativamente muy baja, aproximadamente el 1%. Si el flujo de metanol neto dentro de la columna es mayor que el azeótropo, la concentración de metanol aumentará (se ha llegado a medir el 60%), hasta que el metanol se va con el producto del fondo TAME. Ninguno de los casos es deseable debido a que a baja concentración la conversión del isoamileno a TAME es baja mientras que a altas concentraciones, la pureza de TAME se ve afectada por la presencia del exceso de metanol.

La alimentación del metanol se controla mejor de esta manera para producir la más alta concentración del metanol dentro del lecho del catalizador, mientras que se evita que el metanol se marche con el producto de fondo. Esto da como resultado una concentración cercana a la concentración del azeotrópico en el producto destilado y en la zona de destilación de la reacción. El metanol debe separarse de los hidrocarburos de manera que los hidrocarburos puedan emplearse para mezclar con gasolina y conservar el metanol. La separación se logra habitualmente lavando la mezcla de hidrocarburos/metanol con agua. El metanol es absorbido selectivamente por la fase agua, la cual es subsiguientemente fraccionada para separar el metanol.

La recuperación del metanol requiere considerables cantidades de agua, energía y un número importante de teóricas etapas que prolongan substancialmente la operación y aumentan el coste del capital del procedimiento. Una ventaja de la presente invención en una versión de la eterificación en donde se forma un alcohol azeótropo, es que no es necesaria una sección de recuperación del alcohol. Otra ventaja de la presente invención es que el azeótropo de alcohol/hidrocarburo se mantiene a través esencialmente de toda la zona de destilación de la reacción, maximizando la conversión de las olefinas reactivas.

RESUMEN DE LA INVENCION

En breves palabras, la presente invención es una columna de destilación que tiene por lo menos dos secciones verticales de destilación, en donde por lo menos una de dichas secciones contiene el catalizador, de preferencia en unas formas que sirven como estructura de la destilación y por lo menos una de dichas secciones está libre de catalizador, y el proceso de efectuar al mismo tiempo las reacciones de un material consigo mismo o con otros materiales, para producir productos de los mismos y separación fraccionada del producto y los materiales de partida en el mismo. Las secciones se separan por una pared que se extiende a lo largo de la parte vertical de la columna de destilación. La parte vertical de la pared de separación comprende menos de la altura total de la columna. La pared vertical se extiende de preferencia a lo largo de la dimensión lateral de la columna y puede extenderse verticalmente o bien hasta la parte superior o bien hasta el fondo de la columna, o no. Las secciones están en fluida comunicación alrededor de un terminal vertical o bien al extremo más alto o bien al extremo del fondo de la pared vertical o a ambos. Así, el presente aparato proporciona una destilación completa y un sistema de destilación catalítica.

El aparato de la presente invención puede caracterizarse como una columna de destilación catalítica que tiene tres secciones internas, de las cuales, por lo menos una de dichas secciones contiene el catalizador, dos de dichas secciones están separadas por una pared vertical que se extiende a través de una parte de dicha columna de destilación catalítica estando dichas secciones paralelas en comunicación por encima y/o por debajo de dicha pared vertical. De preferencia, las secciones incluyen una sección de rectificación común, encima de la pared vertical y dos secciones paralelas que son una sección de destilación simple y la otra contiene una zona de destilación catalítica. En otra versión, una sección común de separación está incluida debajo de la pared vertical en la columna de destilación catalítica.

El presente procedimiento puede emplearse para hacer reaccionar un primer componente consigo mismo o con un segundo componente para producir un producto, y comprende: (a) la alimentación de un primer material que comprende un primer componente o dicho primer componente y un segundo componente, a un reactor de columna de destilación; (b) simultáneamente: (1) puesta en: contacto de dicho primer componente o el primer componente y el segundo componente, con una estructura de destilación catalítica en una zona de reacción de destilación mediante lo cual haciendo reaccionar catalíticamente por lo menos una parte de dicho primer componente consigo mismo o dichos primero y segundo componentes para formar un producto, y (2) fraccionando una primera mezcla que comprende dicho primer componente y dicho producto o dicho primer componente, dicho segundo componente, y dicho producto; y (c) retirada del producto del reactor de columna de destilación; en donde la mejora comprende al mismo tiempo con (a) y (b) en dicha columna de reacción de destilación; contactando una segunda mezcla que comprende dicho primer componente y dicho producto o dicho primer componente, dicho segundo componente y dicho producto con una estructura de destilación no catalítica en una zona de destilación paralela y separada no reactiva, para fraccionar dicho tercer producto componente y retirar dicho tercer producto componente de dicha zona de destilación no reactiva.

En la eterificación de olefinas de 5 átomos de carbono, la primera sección trabaja en condiciones de temperatura y presión para separar cualquier éter en la alimentación a la columna y para fraccionar los hidrocarburos incluyendo cualquier isoolefina sin reaccionar de las "cabezas" con cualquier alcohol como un azeótropo. El alcohol se consume en la segunda sección o se elimina del condensado de las "cabezas".

Para la finalidad de la presente invención, el término "destilación catalítica" incluye cualquier proceso de reacción

simultáneo con la destilación fraccionada en una columna sin tener en cuenta el destino aplicado a la misma. Han sido descritas varias versiones para lograr el resultado deseado. Por ejemplo las patentes inglesas 2. 096. 603 y 2. 096. 604, describen la colocación del catalizador sobre unas bandejas convencionales dentro de una columna de destilación. Una serie de patentes U.S., incluyendo particularmente las patentes n^{os} 4. 443. 559 y 4. 215. 011, por ejemplo, empleando el catalizador como parte del empaquetamiento en una columna de destilación empaquetada.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una representación esquemática del presente aparato empleado para la síntesis de un TAME, de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 es una configuración del presente aparato, que tiene una sección de separación común, además de una sección de rectificación común.

DETALLADA DESCRIPCION DE LAS VERSIONES PREFERIDAS

El empleo de una columna de destilación de pared dividida en una destilación catalítica no ha sido descrito hasta el momento por nadie en la técnica. La alimentación al actual reactor de una columna de destilación catalítica de pared dividida, puede tener lugar a partir de un reactor anterior en el cual se han hecho reaccionar menos que el total de los reactantes. El material de alimentación contiene los reactantes y el producto que se alimenta a una sección de destilación no reactiva, para separar el producto y permitir que los reactantes reaccionen posteriormente en la sección de destilación catalítica, para producir más producto. Según sea necesario, puede añadirse material para completar. El presente reactor de columna de destilación catalítica de pared dividida, puede emplearse también como reactor primario al cual se alimentan los reactantes a la sección de destilación catalítica y son fraccionados en las dos secciones verticales. Encima de las secciones verticales divididas puede haber una sección de rectificación común o una sección de separación común, o ambas.

La presente invención se describe para su aplicación a la eterificación, pero sin embargo, el empleo de la columna de pared dividida es también adecuada para otras reacciones, incluyendo las que actualmente se efectúan en condiciones catalíticas de destilación.

En las reacciones, el primer componente puede reaccionar consigo mismo, como por ejemplo la producción de un dímero a partir de la reacción de una olefina consigo misma o con un segundo componente, como por ejemplo la reacción de una olefina con un alcohol.

Entre las reacciones adecuadas están:

- la oligomerización de las olefinas como por ejemplo la dimerización y la reacción de los dímeros con olefinas u otros dímeros de olefinas individuales o mezclas de olefinas, como por ejemplo la oligomerización del isobuteno;
- la reacción de los alcoholes para producir diéteres como por ejemplo, la reacción del metanol consigo mismo para formar el dimetiléter;
- la eterificación de las olefinas con alcoholes para producir éteres;
- la tioeterificación de dienos con mercaptanos para producir sulfuros;
- la isomerización estructural de las olefinas con o sin hidrógeno;
- la isomerización posicional de las olefinas con o sin hidrógeno:
 - la reacción de los mercaptanos y tiofenos con hidrógeno para producir H₂S;
 - la reacción de los acetilenos, dienos, olefinas o mezclas, con hidrógeno;
 - la reacción de las olefinas cíclicas y los compuestos aromáticos con hidrógeno;
 - la reacción de compuestos aromáticos y compuestos derivados de alcanos con amoníaco para formar aminas;
 - la reacción de nitrilos con un compuesto de hidratación;
 - la reacción de la acetona con hidrógeno para formar la metil etil cetona;
 - la reacción de compuestos aromáticos con olefinas para formar compuestos aromáticos alquilados;
 - la reacción de monóxido de carbono con hidrógeno para formar metanol y similares.

Cuando se efectúan algunos de los procedimientos, se apreciará que pueden ser necesarias, líneas de alimentación adicionales. Por ejemplo, en aquellas reacciones en las cuales el hidrógeno o el amoníaco están presentes en la zona de reacción, está dispuesta una alimentación debajo del lecho catalítico, de preferencia al interior de la sección de catalización. En una operación preferida, los reactantes, por ejemplo el alcohol y la olefina, se mantienen dentro de la columna mediante la alimentación de una cantidad suficiente de un material inerte de bajo punto de ebullición, el cual forma las "cabezas" y refluye al sistema para la exclusión de los reactantes.

Un proceso de destilación catalítico emplea un sistema de catalizadores (ver la patente n^{os} 4. 215. 011 y 4. 302. 356), que se proveen tanto para la reacción como para la destilación simultáneamente en el mismo reactor, por lo menos en parte, dentro del sistema de catalizadores. El método implicado se describe brevemente como un método en donde la reacción y la destilación tienen lugar simultáneamente en una combinación de estructuras del reactor -

estructuras de destilación, las cuales están descritas en varias patentes U.S., a saber, las patentes U.S. n^{os} 4. 242. 530; 4. 250. 052; 4. 232. 177; 4. 302.356; 4. 307. 254; y 4. 336. 407., las cuales se incorporan a la presente en su totalidad. Adicionalmente las patentes U.S. n^{os} 4. 302. 356 y 4. 443. 559, describen estructuras de catalizadores que son de utilidad como estructuras de destilación.

5 Por ejemplo, el metanol y el isoamileno (o el vapor a partir del punto de ebullición del reactor el cual contiene, éter, algunas isoolefinas sin reaccionar, y metanol o metanol para completar) el cual contiene una corriente de componentes de 5 átomos de carbono, son continuamente alimentados al reactor de columna de destilación, en donde toman contacto con la estructura de destilación catalítica. El metanol reacciona de preferencia con el
10 isoamileno, formando el TAME, el cual es más pesado que los componentes de 5 átomos de carbono de la alimentación y que el metanol, por lo cual va goteando por la columna para formar los fondos. Simultáneamente los componentes de 5 átomos de carbono sin reaccionar, por ejemplo, el n-pentano, los n-pentanos) son más ligeros y forman las "cabezas". Las olefinas en las alimentaciones a la reacción contienen habitualmente olefinas lineales o ramificadas, por ejemplo, los n-butenos, el isobuteno, los n-amilenos y los isoamilenos. Los alcoholes son de preferencia monohídricos, como por ejemplo el metanol, el etanol, el propanol y mezclas de los mismos. Las olefinas
15 de cadena ramificada son selectivamente más reactivas y las reacciones pueden tener lugar a favor de esta reacción, particularmente las olefinas terciarias conocidas en la técnica;

20 En otra versión que tiene una sección de rectificación común, puede añadirse un disolvente extractor durante las reacciones a un reactor de columna de destilación en cualquiera de las secciones de de la columna situadas encima de la alimentación pero debajo del terminal superior del lado de la entrada y/o debajo del terminal superior pero dentro o encima del lecho catalizador. Se entiende que el disolvente extractor tendría un punto de ebullición por lo menos 25°C más alto que el del producto de reacción y que el disolvente de extracción tendría un punto de ebullición por lo menos 60°C más alto que el del primer componente descrito anteriormente. El disolvente de extracción
25 comprendería por lo menos el 50% en volumen del líquido interno con el fin de ser eficaz en el cambio de las volatilidades relativas en la columna. De preferencia, el disolvente puede ser recuperado y separado del material de extracción para ser reciclado dentro del sistema.

30 Con referencia ahora a los dibujos, una eterificación efectuada en el presente aparato, tiene lugar en general, como sigue:

La sección A destila el éter en la alimentación del alcohol sin reaccionar y las isolefinas en la alimentación. Los hidrocarburos no reactivos que son más volátiles que el éter son eliminados también a partir del éter. El vapor sale por la parte superior de la sección A y entra en la sección B de rectificación común. El reflujo a la sección A es proporcionado por la sección B de rectificación común. La distribución del reflujo en la cantidad que va a la zona "A", frente a la cantidad que va a la zona "C", se fija intencionadamente y debe ser controlada.
35

La sección B de la sección de rectificación, concentra los componentes ligeros en la alimentación, los cuales son purgados como productos de las "cabezas". El purgado de los componentes ligeros es necesario para el control de temperaturas en las columnas de destilación catalítica. La sección B controla también el nivel de producto éter en la purga hasta un muy bajo nivel (ppm) y minimiza la pérdida de componentes de 5 átomos de carbono en las "cabezas".
40

La sección C va paralelamente a la sección A y es alimentada por el líquido de reflujo desde el fondo de la sección B y el vapor de la sección de separación D (si está presente) o un calderín (si la sección D no está presente). Si se utiliza la sección D (como en la figura 2), la distribución del vapor entre la cara "A" y la cara "C" se regula intencionadamente a niveles prescritos empleando medios de diseño de ingeniería activos o pasivos. La destilación catalítica convierte el alcohol y la isoolefina en éter en la sección C. Bandejas debajo de la zona de destilación catalítica separan el MeOH de los hidrocarburos y el éter empleando su azeótropo con los hidrocarburos. Puede emplearse una sección de separación "D" como se muestra en la figura 2. Si es así, un arrastre lateral 116 de la sección "C" debajo del lecho de catalizador pero encima del fondo de la división, puede utilizarse para arrancar los componentes de 5 átomos de carbono con algunos acompañando al TAME. Es ventajoso extraer fuera el vapor como un arrastre lateral mediante el conducto 116, y condensarlo corriente abajo (no mostrado). Esto permite retirar un producto TAME puro casi esencialmente libre de componentes de 5 átomos de carbono, del fondo de la unidad como una corriente 110a con una mínima desviación del producto TAME al conducto de arrastre lateral 116.
45
50

La figura 1 muestra un diagrama de flujo simplificado de un proceso TAME utilizando la presente invención. El reactor de columna de destilación de pared dividida 20 incluye por regla general tres secciones: la sección A) que contiene una primera zona de destilación (sección de separación), la cual contiene a su vez una estructura de destilación inerte en el fondo para separar el TAME del metanol sin reaccionar, los hidrocarburos reactivos de 5 átomos de carbono e inertes; la sección C), una zona de reacción central que contiene la estructura de destilación catalítica en donde tiene lugar la eterificación; y la sección B) en la zona superior de destilación (sección de rectificación) que contiene una estructura de destilación inerte para separar en la zona de reacción cualquier isoamileno sin reaccionar y algún metanol. Como ya se ha hecho notar, el metanol y los componentes de 5 átomos
55
60

de carbono forman un azeótropo. Este azeótropo hierve aproximadamente de 10 a 15 °F por debajo de los componentes de 5 átomos de carbono, y por lo tanto está predominantemente en la zona superior de destilación y en las "cabezas".

5 En un reactor de columna de destilación convencional existe por regla general un reflujo de "cabezas" condensadas para facilitar la separación de los componentes más volátiles del producto sin reaccionar. En el caso de la eterificación de las olefinas de 5 átomos de carbono con metanol para producir TAME, las "cabezas" contienen habitualmente metanol, componentes inertes de 5 átomos de carbono, (es decir, pentenos normales o pentanos) y otros materiales inertes más ligeros que podrían estar en la alimentación. Las "cabezas" condensables se recuperan
10 y el metanol se separa habitualmente de los hidrocarburos mediante lavado con agua, con lo que el metanol se separa selectivamente en la fase agua. El metanol y el agua pueden a continuación separarse por destilación y el metanol reciclarse al reactor.

La actual columna de pared dividida presenta otra solución. El reflujo condensado que contiene metanol y olefinas
15 de 5 átomos de carbono, el cual está comprendida por las "cabezas" de ambos lados de la columna, desciende por ambos lados de la columna. En un primer lado el reflujo sin catalizador ayuda simplemente a separar el producto TAME del metanol sin reaccionar y de los componentes de 5 átomos de carbono. Sin embargo, en un segundo lado, se carga el catalizador y el metanol y las olefinas de 5 átomos de carbono reaccionan para producir TAME adicional. El segundo lado se opera para separar el azeótropo metanol/componentes de 5 átomos de carbono de la mezcla
20 TAME/componentes de 5 átomos de carbono. En la modalidad preferida, el reactor es operado "dead headed in metanol". Esto significa que substancialmente todo el metanol que entra en la unidad de destilación catalítica se destina a ser consumido por la reacción con muy poco metanol (si hay algo), en cualquiera de las corrientes efluyentes de la columna. De preferencia, las necesidades totales de reactivo-metanol, requeridas tanto por el prerreactor del lecho fijo como por el reactor de la destilación catalítica, entran a través del conducto 101. Esto
25 permitirá la mejor conversión dentro del prerreactor de lecho fijo, y satisfacer también los requisitos estequiométricas reactivos para la columna de destilación catalítica. La monitorización de la composición dentro de la sección "C" es deseable para mantener el inventario del metanol en la columna en un buen equilibrio con las necesidades de reactivo. La velocidad de alimentación total del metanol al sistema reactivo se ajusta de forma que se mantenga el perfil del metanol cercano a la composición azeotrópica a través del catalizador y se evite el arrastre de metanol
30 fuera de los conductos más bajos del sistema de manera que se mantenga esencialmente el metanol fuera de cualquier retirada del producto rico en TAME. El efecto neto de la presente invención es el de integrar los beneficios tanto de la columna de destilación catalítica como de la columna de pared dividida.

Los catalizadores preferidos para el proceso de eterificación son intercambiadores catiónicos de resina, los cuales
35 contienen grupos de ácido sulfónico, y los cuales han sido obtenidos por polimerización o copolimerización de compuestos aromáticos de vinilo, seguidas de sulfonación. Los productos resultantes contienen de preferencia un promedio de 1,3 a 1,8 grupos de ácido sulfónico por núcleo aromático. Particularmente, los polímeros adecuados que contienen grupos de ácido sulfónico, son copolímeros de compuestos aromáticos monovinílicos con compuestos aromáticos de polivinilo, particularmente compuestos de divinilo, en los cuales el contenido de polivinilbenceno es de
40 preferencia del 1 al 20% en peso del copolímero (ver por ejemplo la patente alemana, especificación 908. 247). La resina de intercambio iónico se emplea de preferencia en un tamaño de gránulos de aproximadamente 0,25 a 1 mm, aunque pueden emplearse también partículas de 0,15 mm hasta aproximadamente 2 mm.

Una estructura de destilación catalítica preferida para emplear en la presente, comprende la colocación de partículas
45 de resina de intercambio catiónico en contenedores porosos que están rodeados por un espacio abierto que comprende del 50 al 95% en volumen de la estructura. Esto permite el requisito de que fluya y se eviten pérdidas del catalizador. Estructuras adecuadas están descritas en las patentes U.S. n^{os} 5. 266. 546, 4. 731. 229, 5. 073. 236, 5. 266. 546, 5. 431. 890 y 5. 730. 843, las cuales se incorporan a la presente como referencia. La estructura de destilación catalítica cuando está cargada en la columna constituye una zona de reacción de destilación.
50

Con referencia a la figura 1, el metanol y los componentes de 5 átomos de carbono mezclados conteniendo isoamilenos, están alimentados mediante la línea de flujo 101 al reactor primario 10 que contiene un lecho de catalizador 12. El catalizador de resina se carga en el reactor de paso recto 10 como un lecho fijo de gránulos. La alimentación a la reacción se alimenta al lecho en fase líquida. Las patentes U.S. n^{os} 5. 003. 124 y 4. 950. 803 que
55 se incorporan a la presente, describen un proceso de fase líquida para la eterificación de isoolefinas de 4 a 6 átomos de carbono con alcoholes de 1 a 6 átomos de carbono en un reactor de paso recto de punto de ebullición (reactor de punto de ebullición) que es controlado a una presión para mantener la mezcla de reacción en su punto de ebullición y en donde la fuente puede ser alimentada directamente a un reactor de destilación catalítica. El lecho puede ser horizontal, vertical o en ángulo o bien con el flujo hacia arriba o bien con el flujo hacia abajo de los reactantes y los productos de reacción. De preferencia, el lecho es vertical con la alimentación pasando hacia abajo a través del
60 lecho y saliendo, después de la reacción, a través del extremo inferior del reactor. En el reactor 10 una parte de los isoamilenos reacciona con metanol para formar amilo terciario metiléter (TAME) el cual sale del reactor 10 como un efluente por la línea de flujo 102 a lo largo con metanol sin reaccionar y componentes de 5 átomos de carbono.

65 El efluente a partir del reactor en la línea de flujo 102 es conducido para que alimente la sección A de una columna de pared dividida. La sección A comprende una zona 21 que contiene una estructura de destilación estándar como

por ejemplo una bandeja de tamiz, una bandeja de casquete de burbuja, o el empaquetamiento. En la zona 21, el TAME es separado del metanol sin reaccionar y de los componentes de 5 átomos de carbono. El TAME es conducido como fondo mediante la línea de flujo 108, alguno de los cuales es reciclado a través del calderín 50 mediante las líneas de flujo 111 y 112. El producto TAME es conducido mediante la línea de flujo 110. Se hace notar que en la configuración mostrada en la figura 2, el calderín 50 y el calderín 60 pueden combinarse en un único calderín. Los flujos de producto 108 y 108a se unen entre sí. También se une el flujo 112 con el 112 a. Finalmente el flujo de producto 110 se une también con el flujo de producto 110 a.

En todos los casos, el vapor que asciende por la columna se divide a propósito en el terminal más bajo de la pared divisoria y en un ratio prescrito, determinado de antemano, por la simulación rigurosa de la destilación del reactivo en una configuración de pared divisoria. Esta distribución del flujo puede ser regulada a valores prescritos mediante métodos de ingeniería de diseño, incorporando o bien medios activos o bien medios pasivos. De manera similar, el líquido que desciende por la columna cerca del terminal superior se divide a propósito de una manera constante con objetivos establecidos por el mismo ejercicio de diseño de simulación de destilación reactiva mencionada. De nuevo, esta división del flujo se efectúa a valores prescritos empleando métodos de ingeniería de diseño que incorporan o bien medios activos o bien medios pasivos. Estas consideraciones se entienden que son así en todos los casos.

En la sección B, el metanol sin reaccionar y los componentes de 5 átomos de carbono se rectifican en una zona de rectificación común 23 para concentrar los componentes de más bajo punto de ebullición como por ejemplo los hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono en la fase vapor, que son tomados como "cabezas" mediante la línea de flujo 103 y conducidos al condensador parcial 30, y a continuación se conducen al separador 40 por medio de la línea de flujo 104. Los compuestos ligeros se purgan, o bien como vapor mediante la línea de flujo 105 ó bien como líquido condensado por medio de la línea de flujo 115, ó ambos. Una parte del líquido condensado (incluyendo los componentes de 5 átomos de carbono y metanol) se retroalimenta como reflujo a la sección de rectificación común 23 por medio del conducto 106. La eliminación de los componentes ligeros en la zona 23 es importante para el control de la temperatura en la sección C.

La sección C opera en paralelo a la sección A y contiene una zona de destilación catalítica 22 en la cual una parte de los isoamilenos sin reaccionar reaccionan posteriormente con metanol para formar un TAME adicional. El metanol adicional necesario para cumplir con la reacción de destilación catalítica, es co-alimentado corriente arriba con una corriente 101 ó (opcionalmente) co-alimentado mediante una línea de flujo 107 ó una combinación de las mismas. La velocidad de alimentación del metanol se ajusta para mantener una composición próxima a la composición azeotrópica a través del lecho. Sin embargo, el exceso de metanol más allá de esta velocidad de alimentación, daría por resultado la pérdida de metanol, lo cual debe ser evitado. En la zona de destilación 22 por debajo del lecho de catalizador pero encima del terminal que trabaja juntamente y contiguamente con la zona de destilación 24, el metanol sin reaccionar y los isoamilenos se separan de la mezcla TAME/componentes de 5 átomos de carbono, los cuales son conducidos como fondos mediante la línea de flujo 108 a. Algo de la mezcla TAME/componentes de 5 átomos de carbono se recicla a través del calderín 60 mediante las líneas de flujo 111 a y 112 a. Un producto que contiene TAME y componentes de 5 átomos de carbono es retirado mediante la línea de flujo 110a.

En resumen, el producto TAME se separa del azeótropo metanol/componentes de 5 átomos de carbono en la sección A, los componentes ligeros se eliminan del metanol/componentes de 5 átomos de carbono en la sección B y el TAME y los componentes de 5 átomos de carbono se separan del metanol/componentes de 5 átomos de carbono en la sección C, mientras que el metanol reacciona con los isoamilenos en el segundo lado. Debido a que solamente se añade suficiente metanol para completar la reacción y dar soporte a los azeótropos en el sistema, no hay ninguna necesidad de disponer de un equipo de proceso adicional normalmente asociado con la separación del metanol de las mezclas de componentes de 5 átomos de carbono.

La figura 2 muestra una destilación integrada y un sistema de destilación catalítico similar al de la figura 1, excepto que una sección de separación común D substituye las dos secciones de separación separadas y se recuperan unos fondos únicos.

Como ha ocurrido previamente con el metanol, la masa de los componentes de 5 átomos de carbono acompañadas por una poca cantidad de TAME pueden (opcionalmente) ser tomados como un arrastre lateral 116 como está ilustrado tanto en la figura 1 como en la figura 2. Se prefiere un arrastre lateral de vapor que puede ser más rico en componentes de 5 átomos de carbono y más pobre en TAME. Dicho vapor arrastrado fuera puede ser condensado en un condensador externo y un recipiente de descarga, que se conduce al almacén de producto. Con esta configuración, es posible recuperar una corriente de TAME esencialmente puro como un producto del fondo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la reacción de un primer componente solo, o junto con un segundo componente, para producir un producto, el cual procedimiento comprende:
- 5 (a) alimentación del primer material que comprende un primer componente o dicho primer componente y un segundo componente, a un reactor de columna de destilación;
- (b) simultáneamente:
- 10 (1) puesta en contacto de dicho primer componente o dicho primer componente y dicho segundo componente con una estructura de destilación catalítica en una zona de reacción de destilación, mediante lo cual tiene lugar una reacción catalítica de por lo menos una parte de dicho primer componente consigo mismo o con dicho segundo componente para formar un producto, y
- (2) fraccionamiento de una primera mezcla que comprende dicho primer componente y dicho producto o dicho primer componente, dicho segundo componente y dicho producto; y
- 15 (c) retirada del producto del reactor de la columna de destilación;
- en donde la mejora comprende simultáneamente con (a) y (b) en dicho reactor de columna de destilación:
- la puesta en contacto de una segunda mezcla que comprende dicho primer componente y dicho producto o dicho primer componente, dicho segundo componente y dicho producto, con una zona de destilación no catalítica en una zona de destilación paralela y separada, no reactiva, para fraccionar dicho producto y retirada de dicho producto de dicha zona de destilación no reactiva.
- 20
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la oligomerización de las olefinas.
- 25 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la eterificación de las olefinas con alcoholes.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la tioeterificación de dienos con mercaptanos.
- 30 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la isomerización estructural de las olefinas.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la isomerización posicional de las olefinas.
- 35 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la reacción de mercaptanos, tiofenos o mezclas de los mismos, con hidrógeno.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la reacción de dienos, olefinas o mezclas de los mismos, con hidrógeno.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la reacción de las olefinas cíclicas con hidrógeno.
- 45 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la reacción de compuestos aromáticos con hidrógeno.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la reacción de nitrilos con un compuesto de hidratación.
- 50 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, cual comprende la reacción de compuestos aromáticos con el amoníaco.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, el cual comprende la reacción de compuestos aromáticos con olefinas.
- 55 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la estructura de destilación catalítica es un pack de resina intercambiadora catiónica de lecho fijo ácido.
- 60 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en donde
- (a) el primer material comprende una olefina de 4 a 7 átomos de carbono o mezclas de la los mismos, y un alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, o mezclas de los mismos;
- 65 (b) el producto es un producto éter,
- (c) el segundo material comprende una olefinas de 4 a 7 átomos de carbono o mezclas de las mismas y

un alcohol de 1 a 6 átomos de carbono o mezclas de los mismos y un producto éter.

- 5
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicha segunda mezcla comprende una olefina y un alcohol que corresponden a (a) y un producto éter que corresponde a (b).
17. El procedimiento de acuerdo con lo reivindicación 16, en donde dicha segunda mezcla es alimentada a dicho reactor de columna de destilación, y una parte de dicho primer material es derivado de dicho segundo material.
- 10
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en donde dicho primer material es alimentado al reactor de la columna de destilación y la segunda mezcla es derivada de la reacción de dicho primer material.
19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en donde se añade alcohol a dicha zona de reacción de destilación.
- 15
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde un producto éter es retirado por separado de dicha zona de reacción de destilación y de dicha zona de destilación no reactiva.
21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde los materiales que no han reaccionado se retiran juntamente de dicha zona de reacción de destilación y dicha zona de destilación no reactiva, en un punto por encima de dicha alimentación.
- 20
22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dichas olefinas comprenden olefinas de 5 átomos de carbono y dicha corriente contiene un diluyente de hidrocarburo inerte, el cual tiene un punto de ebullición inferior al del producto éter.
- 25
23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en donde dichas olefinas comprenden isobuteno.
24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en donde dichas olefinas comprenden una mezcla de isobuteno y n-buteno.
- 30
25. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en donde dicho diluyente comprende un alcano de 4 átomos de carbono.
- 35
26. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dichas olefinas comprenden olefinas de 5 átomos de carbono y dicha corriente contiene un diluyente de hidrocarburo inerte que tiene un punto de ebullición por debajo del producto éter.
- 40
27. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en donde dichas olefinas comprenden el isoamileno.
28. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en donde dichas olefinas comprenden una mezcla de isoamileno y n-amilenos.
- 45
29. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicho alcohol tiene un grupo hidroxilo.
30. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en donde dicho alcohol es el metanol, el etanol, el propanol o mezclas de los mismos.
- 50
31. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en donde dicho alcohol comprende el etanol.
32. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en donde dicho alcohol comprende el propanol.
33. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en donde dicho alcohol comprende una mezcla de etanol y metanol.
- 55
34. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en donde dichos contacto y reacción de las olefinas y el alcohol se efectúan para reaccionar substancialmente solamente el isobuteno con dicho alcohol .
- 60
35. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicho alcohol forma un azeótropo con un componente de olefina en dicho procedimiento.
- 65
36. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde un componente inerte que tiene un punto de ebullición más bajo que el componente de olefina de punto de ebullición más bajo en dicho proceso, está presente en dicho proceso directo para proporcionar un componente de las "cabezas" y del reflujo mediante lo cual se excluyen la olefina y el alcohol de dichas "cabezas".

37. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, en donde dicho contacto y reacción de las olefinas y un alcohol se efectúan para reaccionar substancialmente solamente el isoamileno con dicho alcohol.
- 5 38. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dichas olefinas son las isoolefinas.
39. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 38, en donde dichos alcoholes son alcoholes primarios.
- 10 40. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho primer componente comprende isoolefinas de 4 a 7 átomos de carbono o una mezcla de las mismas, teniendo el alcohol primario de uno a seis átomos de carbono o mezclas de los mismos y los éteres correspondientes de los mismos; y dicho segundo componente comprende un alcohol primario que tiene de uno a seis átomos de carbono, y dicha reacción catalítica comprende la reacción de por lo menos una parte de dichas olefinas y dicho alcohol primario para formar dicho producto, en donde dicho producto es un producto éter, y dicho fraccionamiento comprende el fraccionamiento por lo menos de una parte de dicho producto éter de por lo menos una parte de alcohol primario sin reaccionar; y en donde dicha retirada comprende la retirada del éter de dicha destilación integrada y del sistema de destilación catalítico en un punto por debajo de dicha alimentación, y retirada de una parte de los materiales sin reaccionar de dicha destilación integrada, y del sistema de destilación catalítico en un punto por encima de dicha alimentación.
- 15 41. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 40, en donde dichos hidrocarburos sin reaccionar y el éter son retirados juntamente de dicha destilación integrada y del sistema de destilación catalítico.
- 20 42. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 40, en donde dichas olefinas comprenden olefinas de 5 átomos de carbono y dicha corriente contiene un diluyente de hidrocarburo inerte que tiene un punto de ebullición por debajo del producto éter.
- 25 43. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 40, en donde dichas olefinas comprenden el isobuteno.
- 30 44. Una columna de destilación que tiene por lo menos dos secciones de destilación vertical, por lo menos una de dichas secciones contiene catalizador y por lo menos una de dichas secciones está libre de catalizador, estando dichas secciones separadas por una pared que se extiende a lo largo de una parte vertical de dicha columna de destilación, comprendiendo dicha parte vertical menos de la altura total de la columna, y estando dichas secciones en comunicación fluida alrededor de un terminal vertical de dicha pared.
- 35 45. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 44, la cual comprende una sección de rectificación común encima de dichas secciones verticales.
- 40 46. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 44, la cual comprende una sección de separación común por debajo del dichas secciones verticales.
- 45 47. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 44, la cual comprende una sección de rectificación común encima de dichas secciones verticales y una sección de separación común debajo de dichas secciones verticales.
- 50 48. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 44, la cual comprende un arrastre lateral debajo de dicha sección que contiene dicho catalizador.
- 55 49. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 45, la cual dispone de medios para dividir un líquido, que deja la sección de rectificación común, en secciones de destilación vertical alternativas, con un ratio predeterminado.
- 60 50. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 46, la cual dispone de medios para dividir el vapor que deja la sección de separación común en secciones de destilación vertical alternativas, con un ratio predeterminado.
- 65 51. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 45, la cual dispone de medios para añadir un disolvente de extracción a por lo menos una de dichas secciones, debajo del dicho terminal superior.
52. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 49, en donde dichos medios para añadir un disolvente de extracción están encima de una alimentación.
53. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 49, en donde dichos medios para la adición de un disolvente de extracción están dentro de dicho catalizador.

54. La columna de destilación de acuerdo con la reivindicación 49, en donde dichos medios para la adición de un disolvente de extracción, están encima de dicho catalizador.

FIG. 1

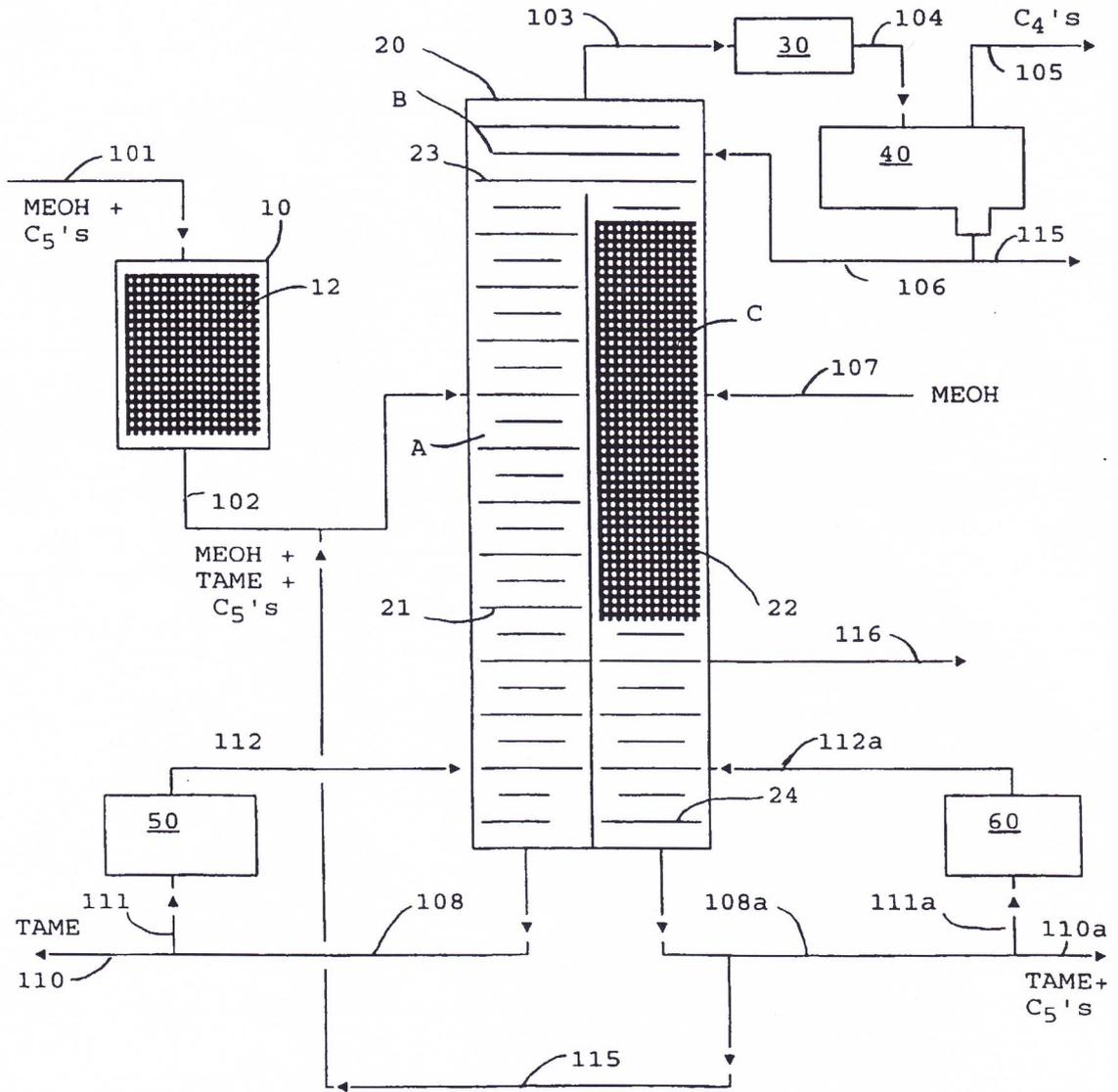


FIG. 2

