



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 115**

51 Int. Cl.:  
**C07C 1/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05748228 .3**

96 Fecha de presentación : **09.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1765746**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Procedimiento para producir olefinas.**

30 Prioridad: **18.06.2004 US 871394**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.08.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.08.2010**

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**  
**5200 Bayway Drive**  
**Baytown, Texas 77520-5200, US**

72 Inventor/es: **Kuechler, Keith, H.;**  
**Brinen, Jeffrey, L. y**  
**Ruziska, Philip, A.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 344 115 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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir olefinas.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir olefinas y, en particular, etileno y/o propileno.

**Antecedentes de la invención**

10

Las olefinas se producen tradicionalmente a partir de materia prima de petróleo por procedimientos de craqueo catalítico o con vapor. Estos procedimientos de craqueo, especialmente el craqueo con vapor, producen olefina(s) ligera(s) tales como etileno y/o propileno, a partir de una variedad de materia prima hidrocarbonada. El etileno y el propileno son importantes productos químicos del petróleo a granel útiles en una variedad de procedimientos para fabricar plásticos y otros compuestos químicos.

15

La industria petroquímica ha conocido durante algún tiempo que los compuestos oxigenados, especialmente los alcoholes, son convertibles en olefinas ligeras. Hay numerosas tecnologías disponibles para producir compuestos oxigenados, que incluyen la fermentación o reacción del gas de síntesis procedente de gas natural, líquidos del petróleo o materiales carbonosos incluyendo carbón, plásticos reciclados, residuos municipales o cualquier otro material orgánico. Generalmente, la producción del gas de síntesis implica una reacción de combustión del gas natural, en su mayoría metano y una fuente de oxígeno en hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Otros procedimientos de producción de gas de síntesis bien conocidos incluyen reformado con vapor convencional, reformado autotérmico o una combinación de los mismos.

25

El procedimiento preferente para convertir un compuesto oxigenado, tal como metanol, en una o más olefina(s), principalmente etileno y/o propileno, implica poner en contacto la materia prima con una composición de catalizador, que por lo general contiene un catalizador de tamiz molecular. El efluente producido por tal procedimiento es una mezcla compleja que comprende las olefinas ligeras deseadas, compuestos oxigenados no convertidos, subproductos de compuestos oxigenados, hidrocarburos pesados y grandes cantidades de agua. La separación y purificación de esta mezcla para recuperar las olefinas ligeras y otros subproductos valiosos es fundamental para la eficiencia global y la rentabilidad del procedimiento. En particular, es importante que el sistema de purificación produzca productos que estén substancialmente libres de impurezas, que podrían afectar de manera adversa en el procesado posterior.

30

Por ejemplo, ciertos componentes oxigenados presentes en el efluente de un procedimiento de conversión de compuestos oxigenados, en particular aldehídos y cetonas, pueden causar problemas en las operaciones de recuperación de olefinas y en los procedimientos de fabricación derivados que se alimentan y reaccionan con hidrocarburos C<sub>4</sub>+. Por lo tanto, existe una necesidad de garantizar que el sistema de purificación del efluente elimine de forma efectiva los aldehídos y cetonas de los componente olefínicos y de los componentes hidrocarburos C<sub>4</sub>+, mientras que al mismo tiempo se minimiza la pérdida de producto útil.

35

40

La Publicación de Patente Internacional de número WO 03/033438 describe un método de procesar una corriente de olefinas que comprende compuestos oxigenados y agua, tal como la que se obtiene como el producto de un procedimiento de conversión de metanol a olefinas, en el que la corriente de olefinas inicialmente se deshidratada y luego la corriente de olefinas deshidratada se comprime y luego se lava con metanol para eliminar al menos parte de los compuestos oxigenados de la misma. Tras el lavado con metanol, la corriente de olefinas se pone en contacto con agua y la corriente puesta en contacto con el agua se fracciona, preferentemente después de se seque inicialmente.

45

El Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.303.841 y la Publicación de Solicitud del Documento de Patente de los Estados Unidos de número 2002/0007101, publicada el 17 de Enero de 2002, describe un procedimiento para producir etileno a partir de compuestos oxigenados en el que la corriente efluente de la conversión de los compuestos oxigenados se comprime en un compresor de múltiples etapas a una presión de 1.050 kPa a 2.860 kPa (150 psia a 400 psia), preferentemente 1.750 kPa a 2.450 kPa (250 a 350 psia), se lava con metanol y luego con agua para eliminar los compuestos oxigenados que no han reaccionado y luego se pone en contacto con sosa cáustica para eliminar el dióxido de carbono. La corriente empobrecida de dióxido de carbono se seca con un desecante sólido y se hace pasar a una zona desetanizadora para proporcionar una corriente de alimentación de hidrocarburos ligeros que comprende hidrógeno, metano, etileno y etano, y una corriente desetanizada que comprende propileno, propano y olefinas C<sub>4</sub>+. La corriente de hidrocarburos ligeros se hace pasar a una zona desmetanizadora que opera a una temperatura mayor de 45°C para proporcionar una corriente de cola que comprende etileno y etano y una corriente de cabeza que comprende hidrógeno, metano y etileno. La corriente de cola se alimenta a una zona separadora de C<sub>2</sub> para producir la corriente de producto de etileno y una corriente de etano, mientras que la corriente de cabeza se alimenta a una zona de adsorción de presión oscilante para eliminar hidrógeno y metano y producir una corriente que contiene etileno que se combina con la corriente efluente de la conversión de los compuestos oxigenados.

50

55

60

Los Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 6.403.854 y 6.459.009 de Miller *et al.* describen un procedimiento para convertir compuestos oxigenados a olefinas ligeras en el que el efluente del reactor se enfría con una corriente acuosa en un procedimiento de dos etapas para facilitar la separación de los gases de hidrocarburos procedentes de algunas partículas pequeñas de catalizador arrastradas, así como para eliminar el agua y cualesquiera

65

## ES 2 344 115 T3

subproductos pesados tales como hidrocarburos  $C_6+$ . Una parte de la corriente de agua residual se retira de la parte inferior de la torre de enfriamiento se recicla a la torre de enfriamiento en un punto por encima de donde se introduce el efluente del reactor a la torre de enfriamiento. La corriente de producto de vapor procedente de la torre de enfriamiento se comprime, se hace pasar a una zona de adsorción para la eliminación selectiva de los compuestos oxigenados y, luego se hace pasar a una zona de lavado cáustico para la eliminación del dióxido de carbono. La corriente resultante de olefinas ligeras libre de dióxido de carbono se hace pasar a una zona de secado para la eliminación del agua y se hace pasar a una zona convencional de recuperación de olefinas ligeras.

La Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de número 2003/0130555, publicada el 10 de julio del 2003, describe un procedimiento para separar los hidrocarburos oxigenados de un producto de olefinas de una reacción de conversión de compuestos oxigenados a olefinas. El producto se envía inicialmente a una unidad de refrigeración, tal como una torre de enfriamiento, de la que se separa un producto de olefinas enfriado como una corriente de olefinas vapor. El agua que contiene la corriente de cola se puede reciclar a través de un intercambiador de calor para refrigerar y/o eliminar de la unidad de refrigeración a un primer separador, tal como una columna de destilación, para proporcionar un producto de hidrocarburos oxigenados de reducido contenido de agua y el agua restante como un producto de cola. La corriente de vapor de olefinas se comprime a al menos 207 kPa (30 psia), preferentemente 689 kPa a 3.447 kPa (100 psia a 500 psia), y se dirige a un segundo separador que proporciona un producto de vapor de olefinas y una corriente líquida que contiene hidrocarburos oxigenados. La corriente líquida que contiene hidrocarburos oxigenados se puede luego combinar con la corriente de cola que contiene agua o añadirse directamente al primer separador para proporcionar un producto de hidrocarburos oxigenados recuperado del primer separador que es reducido en contenido en agua y se puede usar como combustible o como co-alimentación para el procedimiento de reacción de los compuestos oxigenados. Antes o después de la etapa de compresión, el vapor de olefinas se puede lavar con metanol y/o con agua a una temperatura de 4°C a 93°C (40°F a 200°F), preferentemente 27°C a 49°C (80°F a 120°F). El Documento de Patente de número DE 10150480 describe un procedimiento para la preparación de una corriente de olefinas.

### Sumario

Según la invención se proporciona un procedimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones que se acompañan.

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para producir olefinas que comprende:

- (a) proporcionar una primera corriente efluente de vapor a partir de una reacción de conversión de compuestos oxigenados a olefinas, comprendiendo dicha primera corriente efluente de vapor olefinas  $C_2$  y  $C_3$ , hidrocarburos  $C_4$ , y compuestos carbonilos  $C_2$  a  $C_6$ ;
- (b) ajustar la temperatura y la presión de la primera corriente efluente de vapor para producir una segunda corriente efluente de vapor con una presión que varía de 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig) y con una temperatura que varía de 21°C a 49°C (70°F a 120°F), conteniendo dicha segunda corriente efluente de vapor aproximadamente 50% en peso o más de los hidrocarburos  $C_4$  proporcionados de la primera corriente efluente de vapor;
- (c) lavar la segunda corriente efluente de vapor con una corriente líquida que contiene alcohol para producir una tercera corriente efluente de vapor; y
- (d) lavar la tercera corriente efluente de vapor con agua para proporcionar una cuarta corriente efluente de vapor, comprendiendo dicha cuarta corriente efluente de vapor aproximadamente 1,0% en peso o menos de compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ .

Convenientemente, dicho ajuste (b) produce dicha segunda corriente efluente de vapor con una presión que varía de 928 kPa a 2.101 kPa (120 psig a 290 psig), tal como de 1.023 kPa a 1.273 kPa (140 psig a 170 psig).

Convenientemente, dicho ajuste (b) produce dicha segunda corriente efluente de vapor con una temperatura que varía de 27°C a 43°C (80°F a 110°F), tal como de 32°C a 38°C (90°F a 100°F).

Convenientemente, dicha segunda corriente efluente de vapor contiene al menos 60% en peso, tal como al menos 70% en peso, por ejemplo al menos 80% en peso, tal como al menos 90% en peso, por ejemplo al menos 95% en peso, de los hidrocarburos  $C_4$  en la primera corriente efluente de vapor.

Convenientemente, el lavado (c) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 27°C (80°F), tal como al menos 32°C (90°F), y generalmente no más de 49°C (120°F), tal como no más de 43°C (110°F), por ejemplo no más de 38°C (100°F).

Convenientemente, el lavado (c) se lleva a cabo a una presión que varía de 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig), tal como de 928 kPa a 2.101 kPa (120 psig a 290 psig), por ejemplo de 1.023 kPa a 1.273 kPa (140 psig a 170 psig).

## ES 2 344 115 T3

Convenientemente, la corriente líquida que contiene alcohol comprende metanol, etanol o una mezcla de los mismos y puede opcionalmente contener agua.

5 Convenientemente, el lavado (d) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 27°C (80°F), tal como al menos 32°C (90°F), y generalmente no más de 49°C (120°F), tal como no más de 43°C (110°F), por ejemplo no más de 38°C (100°F).

10 Convenientemente, el lavado (d) se lleva a cabo a una presión que varía de 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig), tal como de 928 kPa a 2.101 kPa (120 psig a 290 psig), por ejemplo de 1.023 kPa a 1.273 kPa (140 psig a 170 psig).

Convenientemente, dicha cuarta corriente efluente de vapor comprende menos de 0,5% en peso, tal como menos de 0,1% en peso, por ejemplo menos de 500 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

15 Convenientemente, dicha cuarta corriente efluente de vapor comprende menos de 1,0% en peso, tal como menos de 0,1% en peso, por ejemplo menos de 500 ppm en peso, de metanol.

20 En una realización adicional, el procedimiento también comprende fraccionar los hidrocarburos que contienen C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> en la cuarta corriente efluente de vapor para producir una corriente que contiene C<sub>3</sub> y una primera corriente que contiene C<sub>4</sub>, en donde la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> comprende menos de 5% en peso, tal como menos de 1% en peso, por ejemplo menos de 0,1% en peso, de hidrocarburos C<sub>3</sub> e hidrocarburos inferiores. Convenientemente, dicha primera corriente que contiene C<sub>4</sub> comprende menos de 5% en peso, tal como menos de 1% en peso, por ejemplo menos de 5.000 ppm en peso, por lo general menos de 500 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

25 Convenientemente, dicha primera corriente efluente de vapor en (a) y dicha primera corriente que contiene C<sub>4</sub> comprende hidrocarburos C<sub>5+</sub> y dicha primera corriente que contiene C<sub>4</sub> se somete a un fraccionamiento adicional para separar los hidrocarburos C<sub>5+</sub> de la misma.

30 Convenientemente, dicha primera corriente efluente de vapor en (a) y dicha primera corriente que contiene C<sub>4</sub> comprende dimetiléter y dicha primera corriente que contiene C<sub>4</sub> se somete a un fraccionamiento adicional para eliminar el éter de dimetilo de la misma.

35 Convenientemente, dicho ajuste en (b) separa una segunda corriente líquida que contiene C<sub>4</sub> de dicha primera corriente efluente de vapor y dicha segunda corriente líquida que contiene C<sub>4</sub> se combina con dicha primera corriente que contiene C<sub>4</sub> para producir una tercera corriente que contiene C<sub>4</sub> que comprende menos de 5% en peso, tal como menos de 1% en peso, por ejemplo menos de 5.000 ppm de peso, por lo general menos de 500 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

40 En un aspecto adicional, la invención se refiere a un procedimiento para producir olefinas que comprende:

- 45 (a) poner en contacto una alimentación de compuestos oxigenados con un catalizador de tamiz molecular para producir una corriente de productos de vapor que comprende olefinas C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, hidrocarburos C<sub>4</sub>, agua y compuestos oxigenados, que incluyen compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>;
- 50 (b) enfriar dicha corriente de productos para condensar de la misma una corriente líquida rica en agua y compuestos oxigenados y producir una primera corriente efluente de vapor que comprende olefinas C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, hidrocarburos C<sub>4</sub>, y compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>;
- 55 (c) comprimir dicha primera corriente efluente de vapor para producir una segunda corriente efluente de vapor con una presión que varía de 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig) y con una temperatura que varía de 21°C a 49°C (70°F a 120°F), conteniendo dicha segunda corriente efluente de vapor aproximadamente 50% en peso o más de los hidrocarburos C<sub>4</sub> de la primera corriente efluente de vapor;
- 60 (d) lavar la segunda corriente efluente de vapor con una corriente líquida que contiene metanol para producir una tercera corriente efluente de vapor y una corriente líquida de metanol que contiene compuestos oxigenados; y
- (e) lavar la tercera corriente efluente de vapor con agua líquida para proporcionar una cuarta corriente efluente de vapor y una corriente de agua que contiene compuestos oxigenados, comprendiendo dicha cuarta corriente efluente de vapor aproximadamente 1,0% en peso o menos de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

Convenientemente, dicha compresión en (c) se lleva a cabo en una pluralidad de etapas.

65 En una realización del aspecto adicional de la invención, al menos una parte de dicha corriente de agua que contiene compuestos oxigenados, o dicha corriente de metanol que contiene compuestos oxigenados, o la corriente líquida rica en agua procedente de (b), o cualquiera de sus combinaciones, se fracciona para producir una corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados y una corriente de cola líquida rica en agua. Convenientemente, al menos una parte de dicha corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados se recicla como parte de la alimentación de compuestos

oxigenados para dicha puesta en contacto en (a). Además, o como una alternativa, al menos una parte de la corriente líquida de cola rica en agua se recicla como parte del agua líquida usada en el lavado (e). Cada una de estas tres corrientes se puede fraccionar de forma individual, o todas y cada una se pueden fraccionar en un dispositivo único de fraccionamiento, introducirse en combinación o con cada corriente que se envía a una sección separada del dispositivo único de fraccionamiento.

Tal como se usa en la presente invención, el término “hidrocarburo  $C_x$ ” indica variaciones de moléculas de hidrocarburos alifáticas, de olefinas, de diolefinas, de acetilenos, o cíclicas de las mismas, o en su caso, aromáticas con el número de átomos de carbono representado por el subíndice “x”. Asimismo, el término “corriente que contiene  $C_x$ ” significa que la corriente contiene hidrocarburos  $C_x$ . La molécula más específica está representada por un término más explícito en lugar de “hidrocarburos”, por lo que, por ejemplo, “olefina  $C_4$ ” indica 1-buteno, ó 2-buteno, o isobuteno, o sus combinaciones. El término “hidrocarburos  $C_x+$ ” indica las moléculas señaladas anteriormente con el número de átomos carbono representado por el subíndice “x” o mayor. Por ejemplo, “hidrocarburos  $C_4+$ ” incluiría hidrocarburos  $C_4$ ,  $C_5$  y de mayor número de átomos de carbono. Del mismo modo el término “hidrocarburos  $C_x-$ ” indica las moléculas señaladas anteriormente con el número de átomos carbono representado por el subíndice “x” o menor. Como se usa en la presente invención, los hidrocarburos no contienen una molécula de oxígeno y por lo tanto no deben confundirse con el término “compuestos oxigenados” o sus más diversas formas específicas, tales como alcohol, éter, aldehído, cetona o carbonilo.

Tal como se usa en la presente invención, el término “compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ ” se define como una o más moléculas que contienen de 2 a 6 átomos de carbono que además comprenden al menos un átomo de oxígeno en un resto aldehído (un átomo de oxígeno que tiene un doble enlace en un átomo de carbono que a su vez tiene un enlace sencillo a otro átomo de carbono y a un átomo de hidrógeno) o en un resto cetona (un átomo de oxígeno que tiene un doble enlace a un átomo de carbono que a su vez tiene un enlace sencillo a cada uno de los dos átomos de carbono).

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un procedimiento para producir una corriente de olefinas según un ejemplo de la presente invención.

### Descripción detallada de las realizaciones

#### *Tamices moleculares y Sus Catalizadores para su Uso en la Conversión OTO*

Tamices moleculares aptos para su uso para convertir compuestos oxigenados a olefinas (OTO, del inglés oxygenates to olefins) poseen diferentes características químicas, físicas y de estructura. Los tamices moleculares han sido bien clasificados por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolitas según las reglas de la Comisión de la IUPAC de Nomenclatura de la Zeolita. Una estructura tipo describe la conectividad y topología de los átomos coordinados tetraédricamente que constituyen la estructura y hace una abstracción de las propiedades específicas de estos materiales. Los tamices moleculares de estructura tipo zeolita y zeolitas de estructura tipo para los que se han establecido una estructura se designan con un código de tres letras y se describen en el documento Atlas of Zeolite Framework Types, 5ª edición, Elsevier, Londres, Inglaterra (2001).

Los ejemplos no limitantes de estos tamices moleculares son los tamices moleculares de pequeño poro de una estructura tipo seleccionada del grupo que consiste en AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG, THO, y formas sustituidas de las mismas; los tamices moleculares de poro medio de estructura tipo seleccionados del grupo que consiste en AFO, AEL, EUO, HUE, FER, MEL, MFI, MT-W, MTT, TON, y las formas sustituidas de las mismas; y los tamices moleculares de poro grande de una estructura tipo seleccionadas del grupo que consiste en EMT, FAU, y las formas sustituidas de las mismas. Otros tamices moleculares tienen una estructura tipo seleccionada del grupo que consiste en ANA, BEA, CFI, CLO, DON, GIS, LTL, MER, MOR, MWW y SOD. Ejemplos no limitantes de tamices moleculares preferentes, en particular para convertir una materia prima que contiene compuestos oxigenados en olefina(s) incluyen los que tienen una estructura tipo seleccionada del grupo que consiste en AEL, AFY, BEA, CHA, EDI, FAU, FER, SIG, LTA, LTL, MER, MFI, MOR, MTT, MWW, TAM y TON. En una realización preferente, el tamiz molecular usado en el procedimiento de la invención tiene una topología AEI o una topología CHA, o combinaciones de las mismas, preferentemente una topología CHA.

Los materiales de tamiz molecular tienen todos una estructura de armazón tridimensional tetraconectada de tetraedros  $TO_4$  que comparten las esquinas, en la que T es cualquier catión de coordinación tetraédrica. Estos tamices moleculares por lo general se describen en términos del tamaño del anillo que define un poro, en el que el tamaño se basa en el número de átomos T en el anillo. Otras características del tipo de estructura incluyen la disposición de los anillos que forman una caja, y cuando están presentes, la dimensión de los canales y los espacios entre cajas. Véase van Bekkum, *et al.*, “Introduction to Zeolite Science and Practice”, segunda edición totalmente revisada y ampliada, volumen 137, páginas 1-67, Elsevier Science, B.V., Amsterdam, Holanda (2001).

Los tamices moleculares de poros pequeños, medios y grandes tienen una estructura tipo de anillo de 4 a 12 unidades o mayor. En una realización preferente, los tamices moleculares usados en la presente invención tienen estructuras de anillo de 8, 10 ó 12 unidades o mayores y un tamaño medio de poro en el intervalo de aproximadamente

## ES 2 344 115 T3

3 Å a 15 Å. Más por lo general, los tamices moleculares utilizados en la invención, tales como los tamices moleculares de silicoaluminofosfato, tienen anillos de 8 unidades y un tamaño medio de poro menor que 5 Å, tal como en el intervalo de 3 Å a 5 Å, por ejemplo de 3 Å a 4,5 Å, en particular de 3,5 Å a 4,2 Å.

5 Los tamices moleculares usados en la presente invención por lo general tienen dos o más unidades tetraédricas de [SiO<sub>4</sub>], [AlO<sub>4</sub>] y/o [PO<sub>4</sub>]. Estos tamices moleculares basados en silicio, aluminio y/o fósforo y metal que contienen tamices moleculares basados en silicio, aluminio y/o fósforo se han descrito en numerosas publicaciones que incluyen, por ejemplo, Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.567.029 (MeAPO donde Me es Mg, Mn, Zn, o Co), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.440.871 (SAPO), Solicitud de Patente Europea EP-A-0 159 624 (ELAPSO donde EL es As, Be, B, Cr, Co, Ga, Ge, Fe, Li, Mg, Mn, Ti o Zn), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.554.143 (FeAPO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.822.478, 4.683.217, 4.744.885 (FeAPSO), Documento de Patente EP-A-0 158 975 y Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.935.216 (ZnAPSO), Documento de Patente EP-A-0 161 489 (CoAPSO), EP-A-0 158 976 (ELAPO, donde EL es Co, Fe, Mg, Mn, Ti o Zn), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.310.440 (AlPO<sub>4</sub>), Documento de Patente EP-A-0 158 350 (SENAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.973.460 (LiAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.789.535 (LiAPO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.992.250 (GeAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.888.167 (GeAPO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 5.057.295 (BAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de números 4.759.919 y 4.851.106 (CrAPO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.758.419, 4.882.038, 5.434.326 y 5.478.787 (MgAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.554.143 (FeAPO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.894.213 (AsAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.913.888 (AsAPO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.686.092, 4.846.956 y 4.793.833 (MnAPSO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 5.345.011 y 6.156.931 (MnAPO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.737.353 (BeAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.940.570 (BeAPO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.801.309, 4.684.617 y 4.880.520 (TiAPSO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.500.651, 4.551.236 y 4.605.492 (TiAPO), Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.824.554, 4.744.970 (CoAPSO), Documento de Patente de los Estados Unidos de número 4.735.806 (GaAPSO) Documento de Patente EP-A-0 293 937 (QAPSO, donde Q es una unidad de óxido de estructura [QO<sub>2</sub>]) así como los Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 4.567.029, 4.686.093, 4.781.814, 4.793.984, 4.801.364, 4.853.197, 4.917.876, 4.952.384, 4.956.164, 4.956.165, 4.973.785, 5.241.093, 5.493.066 y 5.675.050.

35 Otros tamices moleculares incluyen los descritos en el Documento EP-0 888 187 B1 (metalofosfatos cristalinos microporosos, SAPO<sub>4</sub> (UIO-6)), en el Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.004.898 (tamiz molecular y un metal alcalino-térreo), en la Serie de Solicitud de Documento de Patente de los Estados Unidos de número 09/511.943 presentada el 24 de Febrero de 2000 (co-catalizador integrado de hidrocarburos), en la Publicación de Patente Internacional de número WO 01/64340 publicada el 7 de Septiembre de 2001 (tamiz molecular que contiene torio), y en el Handbook of Molecular Sieves de R. Szostak, de Van Nostrand Reinhold, Nueva York, Nueva York (1992).

Los tamices moleculares que contienen silicio, aluminio y/o fósforo mas preferentes incluyen tamices moleculares de aluminofosfato (ALPO, del inglés aluminiphosphate), tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO, del inglés silicoaluminophosphate) y sustituidos, preferentemente las formas de metal sustituidas de los mismos. Los tamices moleculares más preferentes son los tamices moleculares SAPO y los tamices moleculares SAPO de metal sustituidos. En una realización, el metal es un metal alcalino del Grupo IA de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal alcalinotérreo del Grupo IIA de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal de las tierras raras del Grupo IIIB, incluyendo los lantánidos: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio; y escandio o itrio de la Tabla Periódica de los Elementos, un metal de transición de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB y IB de la Tabla Periódica de los Elementos, o mezclas de cualquiera de estas especies de metales. En una realización preferente, el metal se selecciona del grupo que consiste en Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn y Zr, y mezclas de los mismos. En otra realización preferente, estos átomos metálicos discutidos anteriormente se insertan en la estructura de un tamiz molecular por una unidad tetraédrica, tal como [MeO<sub>2</sub>], y llevan una carga neta dependiendo del estado de valencia del sustituyente metálico. Por ejemplo, en una realización, cuando el sustituyente metálico tiene un estado de valencia de +2, +3, +4, +5 ó +6, la carga neta de la unidad tetraédrica es entre -2 y +2.

En una realización, el tamiz molecular, como se describe en muchos de los Documentos de Patente de los Estados Unidos mencionadas anteriormente, se representa mediante la fórmula empírica, en una base anhidra:



en la que R representa al menos un agente de molde, preferentemente un agente de molde orgánico; m es el número de moles de R por mol de (M<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>2</sub> y m tiene un valor de 0 a 1, preferentemente de 0 a 0,5, y lo más preferentemente de 0 a 0,3; x, y, y z representan la fracción molar de Al, P y M como óxidos tetraédricos, en los que M es un metal seleccionado de uno del Grupo IA, IIA, IB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB y lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente M se selecciona de uno del grupo que consiste en Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn y Zr. En una realización, m es mayor o igual que 0,2, y x, y y z son mayores o iguales que 0,01.

## ES 2 344 115 T3

En otra realización,  $m$  es mayor que 0,1 a 1,  $x$  es mayor que 0 a 0,25, y está en el intervalo de desde 0,4 a 0,5, y  $z$  está en el intervalo de desde 0,25 a 0,5, más preferentemente  $m$  es de 0,15 a 0,7,  $x$  es de 0,01 a 0,2, y es de 0,4 a 0,5, y  $z$  es de 0,3 a 0,5.

5 Ejemplo no limitantes de tamices moleculares SAPO y ALPO de la invención incluyen uno o una combinación de SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44 (Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.162.415), SAPO-47, SAPO-56, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, ALPO-46, y tamices moleculares de los mismos que contienen metal. Los tamices moleculares de tipo zeolita más preferentes  
10 incluyen uno o una combinación de SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-56, ALPO-18 y ALPO-34, incluso más preferentemente uno o una combinación de SAPO-18, SAPO-34, ALPO-34 y ALPO-18, y los tamices moleculares de los mismos que contienen metal, y lo más preferentemente uno o una combinación de SAPO-34 y ALPO-18, y los tamices moleculares de los mismos que contienen metal.

15 En una realización, el tamiz molecular es un material de intercrecimiento que tiene dos o más fases distintas de estructuras cristalinas dentro de una composición de tamiz molecular. En particular, los tamices moleculares de intercrecimiento se describen en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos de número 2002/0165089 publicada el 7 de Noviembre 2002 y en la Publicación de Patente Internacional de número WO 98/15496 publicada  
20 16 de Abril de 1998. En otra realización, el tamiz molecular comprende al menos una fase de intercrecimiento de estructuras tipo AEI y CHA. Por ejemplo, SAPO-18, ALPO-18 y RUW-18 tienen una estructura tipo AEI, y SAPO-34 tiene una estructura tipo CHA.

Los tamices moleculares útiles para los procedimientos de conversión de los compuestos oxigenados a olefinas se sintetizan y luego se fabrican o formulan en catalizadores combinando los tamices moleculares sintetizados con un  
25 aglutinante y/o un material matriz para formar una composición de catalizador de tamiz molecular. Esta composición de catalizador de tamiz molecular se conforma en partículas de forma y tamaño útiles, por técnicas convencionales bien conocidas tales como secado por atomización, peletización, extrusión y similares.

### *Procedimiento de Compuestos Oxigenados a Olefinas (OTO)*

30 La materia prima para un procedimiento de compuestos oxigenados a olefinas comprende uno o más compuestos oxigenados, más específicamente, uno o varios compuesto(s) orgánico(s) que contiene(n) al menos un átomo de oxígeno. Por lo general, el compuesto oxigenado de la materia prima comprende uno o más alcohol(es), generalmente alcohol(es) alifático(s) donde el resto alifático del(los) alcohol(es) tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 1  
35 a 10 átomos de carbono, y convenientemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes útiles como materia prima en un procedimiento de compuestos oxigenados a olefinas incluyen alcoholes alifáticos inferiores de cadena lineal y ramificada y sus homólogos insaturados.

Los ejemplos no limitantes de compuestos oxigenados adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, éter de etilo y metilo, éter de dimetilo, éter de dietilo, éter de diisopropilo, formaldehído, carbonato de dimetilo, dimetilcetona, ácido acético y mezclas de los mismos. Por lo general, la materia prima se selecciona de uno o más de metanol, etanol, éter de dimetilo y éter de dietilo, especialmente metanol y éter de dimetilo, y preferentemente metanol.

Además del componente oxigenado, tal como metanol, la materia prima puede contener uno o más diluyente(s), que  
45 generalmente no son reactivos con la materia prima o con la composición del catalizador de tamiz molecular y por lo general se usan para reducir la concentración de la materia prima. Ejemplos no limitantes de diluyentes incluyen: helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, parafinas esencialmente no reactivas (especialmente alcanos tales como: metano, etano y propano), compuestos aromáticos esencialmente no reactivos y mezclas de los mismos. Los diluyentes más preferentes son agua y nitrógeno, siendo particularmente preferente el agua.

50 El diluyente, por ejemplo agua, se usa bien en una forma líquida o una de vapor o una combinación de las mismas. El diluyente bien se añade directamente a la materia prima que entra en un reactor, o se añade directamente a un reactor o se añade con la composición de catalizador de tamiz molecular.

55 En el procedimiento, las distintas materias primas presentadas anteriormente, particularmente una materia prima que contiene un alcohol, se convierten sobre un catalizador de tamiz molecular, en primer lugar en una o más olefinas. La(s) olefina(s) o monómero(s) olefínico(s) producido(s) a partir de la materia prima tiene(n) por lo general de 2 a 30 átomos de carbono, tal como 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 2 a 6 átomos de carbono, específicamente 2 a 4 átomos de carbono y preferentemente son etileno y/o propileno.

60 El presente procedimiento se puede llevar a cabo a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, tal como en el intervalo de 200°C a 1.000°C, por ejemplo de 250°C a 800°C, incluyendo de 250°C a 750°C, convenientemente de 300°C a 650°C, por lo general de 350°C a 600°C y particularmente de 350°C a 550°C.

65 Igualmente, el presente procedimiento se puede llevar a cabo a lo largo de un amplio intervalo de presiones incluyendo presión autógena. Por lo general, la presión parcial de la materia prima exclusiva de cualquier diluyente usado en la misma en el procedimiento está en el intervalo de 0,1 kPa abs. a 5 MPa abs., tal como de 5 kPa abs. a 1 MPa abs., y convenientemente de 20 kPa abs. a 500 kPa abs..

## ES 2 344 115 T3

La velocidad espacial másica por hora (WHSV, del inglés weight hourly space velocity), definida como el peso total de materia prima excluyendo cualesquiera diluyentes por hora por peso del tamiz molecular en la composición del catalizador, por lo general varía de  $1 \text{ h}^{-1}$  a  $5.000 \text{ h}^{-1}$ , tal como de  $2 \text{ h}^{-1}$  a  $3.000 \text{ h}^{-1}$ , por ejemplo de  $5 \text{ h}^{-1}$  a  $1.500 \text{ h}^{-1}$ , convenientemente de  $10 \text{ h}^{-1}$  a  $1.000 \text{ h}^{-1}$ . En una realización, la WHSV es mayor de  $20 \text{ h}^{-1}$  y, si la materia prima contiene metanol y/o éter de dimetilo, está en el intervalo de desde  $20 \text{ h}^{-1}$  a  $300 \text{ h}^{-1}$ .

Si el procedimiento se lleva a cabo en un lecho fluidizado, la velocidad superficial del gas (SGV, del inglés Superficial Gas Velocity), de la materia prima que incluye al diluyente y a los productos de reacción en el sistema de reactor, y en particular dentro de un(os) reactor(es) con flujo ascendente, es al menos  $0,1$  metro por segundo (m/s), tal como mayor de  $0,5$  m/s, tal como mayor de  $1$  m/s, por ejemplo mayor de  $2$  m/s, convenientemente mayor de  $3$  m/s, y por lo general mayor de  $4$  m/s.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo convenientemente como un procedimiento de lecho fijo o, más por lo general como un procedimiento de lecho fluidizado (incluyendo un procedimiento de lecho turbulento), tal como un procedimiento continuo de lecho fluidizado, y en particular un procedimiento en continuo de lecho fluidizado de alta velocidad.

El procedimiento puede tener lugar en una variedad de reactores catalíticos tales como reactores híbridos que tienen una zona de reacción de lecho denso o de lecho fijo y/o zonas de reacción de lecho fluidizado rápido acopladas juntas, reactores de lecho fluidizado circulante, reactores con flujo ascendente y similares. Se describen tipos de reactores convencionales adecuados en, por ejemplo, el Documento de Patente de Estados Unidos de número 4.076.796, patente de Estados Unidos N° 6.287.522 (flujo ascendente doble), y "*Fluidization Engineering*", D. Kunii y O. Levenspiel, de Robert E. Krieger Publishing Company, Nueva York, Nueva York 1977.

Los tipos de reactores preferentes son reactores de flujo ascendente descritos generalmente en Riser Reactor, Fluidization and Fluid Particle Systems, páginas 48 a 59, de F. A. Zenz y D. F. Othmer, de Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1960, y en el Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.166.282 (reactor de lecho fluidizado rápido), y en el Documento de Patente de Estados Unidos de número 7.102.050 (reactor múltiple de flujo ascendente).

En una realización práctica, el procedimiento se lleva a cabo como un procedimiento de lecho fluidizado o lecho fluidizado de alta velocidad, utilizando un sistema reactor, un sistema de regeneración y un sistema de recuperación.

En dicho procedimiento el sistema reactor incluye convenientemente un sistema reactor de lecho fluido que tiene una primera zona de reacción en uno o más reactores con flujo ascendente y una segunda zona de reacción en al menos un tanque de separación sólido/gas, que por lo general comprende uno o más ciclones. En una realización, el uno o más reactores de flujo ascendente y el tanque de separación sólido/gas están contenidos dentro de un único tanque de reactor. Se alimenta materia prima de nueva aportación, que preferentemente contiene uno o más compuestos oxigenados, opcionalmente con uno o más diluyente(s), a uno o más reactor(es) de flujo ascendente, en los cuales se introduce una composición de catalizador de tamiz molecular o su versión de coque. En una realización, antes de introducir en el (los) reactor(es) con flujo ascendente, la composición de catalizador de tamiz molecular o su versión de coque, se pone en contacto con un líquido, preferentemente agua o metanol, y/o un gas, por ejemplo, un gas inerte tal como nitrógeno.

En una realización, la cantidad de materia prima líquida de nueva aportación alimentada como un líquido y/o un vapor en el sistema reactor está en el intervalo de  $0,1$  por ciento en peso a  $85$  por ciento en peso, tal como de  $1$  por ciento en peso a  $75$  por ciento en peso, más típicamente de  $5$  por ciento en peso a  $65$  por ciento en peso basado en el peso total de la materia prima, incluyendo cualquier diluyente contenido en la misma. Las materias primas líquidas y de vapor pueden tener la misma composición, o pueden contener proporciones variables de la misma o diferentes materias primas con los mismos o diferentes diluyentes.

La materia prima que entra en el sistema reactor preferentemente se convierte, parcial o totalmente, en la primera zona del reactor en una corriente efluente de vapor que entra en el tanque separador sólido/gas junto con la composición de catalizador con coque. En la realización preferente, se proporciona(n) ciclón(es) en el tanque separador sólido/gas para separar la composición de catalizador con coque de la corriente efluente de vapor que contiene una o más olefina(s) en el tanque separador sólido/gas. Aunque son preferentes los ciclones, también se pueden usar los efectos de la gravedad dentro del tanque de separación sólido/gas para separar la composición de catalizador de la corriente efluente de vapor. Otros métodos para separar la composición de catalizador de la corriente efluente de vapor incluyen el uso de placas, cubiertas, codos y similares.

En una realización, el tanque de separación sólido/gas incluye una zona de separación, normalmente en la parte inferior del tanque de separación sólido/gas. En la zona de separación la composición de catalizador con coque se pone en contacto con un gas, preferentemente uno o una combinación de vapor, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno o un gas inerte tal como argón, preferentemente vapor, para recuperar los hidrocarburos adsorbidos de la composición de catalizador con coque, que se introducen luego en el sistema de regeneración.

La composición de catalizador con coque se extrae del tanque de separación sólido/gas y se introduce en el sistema de regeneración. El sistema de regeneración comprende un regenerador en el que la composición de catalizador con coque se pone en contacto con un medio de regeneración, preferentemente un gas que contiene oxígeno, en condiciones de regeneración convencionales de temperatura, presión y tiempo de residencia.

## ES 2 344 115 T3

Ejemplos no limitantes de medios de regeneración adecuados incluyen uno o más de oxígeno, O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aire, aire diluido con nitrógeno o dióxido de carbono, oxígeno y agua (Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.245.703), monóxido de carbono y/o hidrógeno. Las condiciones de regeneración adecuadas son las capaces de quemar el coque de la composición de catalizador con coque, preferentemente a un nivel menor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador de tamiz molecular con coque que entra en el sistema de regeneración. Por ejemplo, la temperatura de regeneración puede estar en el intervalo de desde 200°C a 1.500°C, tal como de 300°C a 1.000°C, por ejemplo de 450°C a 750°C, y convenientemente de 550°C a 700°C. La presión de regeneración puede estar en el intervalo de desde 103 kPa abs. (15 psia) a 3.448 kPa abs. (500 psia), tal como de 138 kPa abs. (20 psia) a 1.724 kPa abs. (250 psia), incluyendo de 172 kPa abs. (25 psia) a 1.034 kPa abs. (150 psia), y convenientemente de 207 kPa abs. (30 psia) a 414 kPa abs. (60 psia).

El tiempo de residencia de la composición de catalizador en el regenerador puede estar en el intervalo de desde un minuto a varias horas, tal como de un minuto a 100 minutos, y el volumen de oxígeno en el gas de regeneración puede estar en el intervalo de desde 0,01 por ciento en moles a 5 por ciento en moles, en base al volumen total del gas.

La combustión del coque en la etapa de regeneración es una reacción exotérmica, y en una realización, la temperatura dentro del sistema de regeneración se controla por diversas maneras de la técnica que incluyen alimentar un gas enfriado al tanque regenerador, que se hace funcionar en un modo bien discontinuo, continuo o semicontinuo, o una combinación de los mismos. Una técnica preferente implica retirar la composición de catalizador regenerado del sistema de regeneración y hacerlo pasar por un refrigerante de catalizador para formar una composición de catalizador regenerada enfriada. En una realización, el refrigerante del catalizador es un intercambiador de calor que está situado bien interna o externamente al sistema de regeneración. Otros métodos para hacer funcionar un sistema de regeneración se describen en el Documento de Patente de los Estados Unidos de número 6.290.916 (controlando la humedad).

La composición de catalizador regenerada retirada del sistema de regeneración, preferentemente de un refrigerante de catalizador, se combina con una composición de catalizador de tamiz molecular de nueva aportación y/o una composición de catalizador de tamiz molecular recirculada y/o materia prima y/o gas o líquidos de nueva aportación, y se devuelven al o a los reactores de flujo ascendente. En una realización, la composición de catalizador regenerada retirada del sistema de regeneración se devuelve al o a los reactores de flujo ascendente directamente, preferentemente pasando por un refrigerador de catalizador. Se puede usar un vehículo, tal como un gas inerte, vapor de materia prima, vapor de agua o similar, de forma semicontinua o continua, para facilitar la introducción de la composición de catalizador regenerada en el sistema reactor, preferentemente en uno o más reactores de flujo ascendente.

Controlando el flujo de la composición de catalizador regenerada o la composición de catalizador regenerada enfriada del sistema de regeneración al sistema reactor, se mantiene el nivel óptimo de coque en la composición de catalizador de tamiz molecular que entra en el reactor. Hay muchas técnicas para controlar el flujo de una composición de catalizador, descritas en Michael Louge, *Experimental Techniques, Circulating Fluidized Beds*, de Grace, Avidan y Knowlton, eds., Blackie, 1.997 (336-337).

Los niveles de coque en la composición de catalizador se miden retirando la composición de catalizador del procedimiento de conversión y determinando su contenido de carbón. Los niveles típicos de coque en la composición de catalizador de tamiz molecular, después de la regeneración, están en el intervalo de desde 0,01 por ciento en peso a 15 por ciento en peso, tal como de desde 0,1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, por ejemplo de 0,2 por ciento en peso a 5 por ciento en peso, y convenientemente de 0,3 por ciento en peso a 2 por ciento en peso basado en el peso del tamiz molecular.

La corriente de producto de vapor se retira del sistema separador sólido/gas y se hace pasar a un sistema de recuperación para separar y purificar las olefinas y otros componentes útiles en la corriente de producto.

### 50 *Procedimiento de Recuperación de Productos OTO*

La corriente de producto vapor procedente del procedimiento de conversión de compuestos oxigenados a olefinas descrito anteriormente es una mezcla compleja que comprende las deseadas olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, compuestos oxigenados sin convertir, subproductos de compuestos oxigenados (que incluyen aldehídos y cetonas C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>), hidrocarburos pesados (que incluyen compuestos aromáticos) y grandes cantidades de agua.

Al abandonar el sistema reactor OTO, la corriente de producto de vapor está a la temperatura y presión de reacción y por lo tanto inicialmente se enfría, por lo general en una torre de enfriamiento que emplea agua como medio de enfriamiento. En la torre de enfriamiento, la mayoría del agua (generalmente al menos 90% en peso) en la corriente de producto se condensa y se elimina por la parte inferior de la torre como una corriente líquida de cola rica en agua. Los hidrocarburos ligeros y los compuestos oxigenados ligeros en la corriente de producto se eliminan por la parte superior de la torre de enfriamiento como una primera corriente efluente de vapor a una primera presión.

La corriente de cola rica en agua de la torre de enfriamiento contiene otros materiales, además de agua, tal como materia prima de compuestos oxigenados que no ha reaccionado, por ejemplo, metanol, y otros compuestos oxigenados creados como subproductos de la reacción de compuestos oxigenados a olefinas, por ejemplo, pero no limitados a, etanol, etanal, propanal, acetona, butanona, éter de dimetilo, éter de metilo y etilo, ácido acético y ácido propiónico. Las proporciones de estos compuestos oxigenados en la corriente de cola rica en agua pueden variar ampliamente

## ES 2 344 115 T3

dependiendo de la naturaleza del reactor de compuestos oxigenados a olefinas, incluyendo la materia prima, el catalizador, la WHSV, la temperatura y la presión. Además, las proporciones de estos compuestos oxigenados en la corriente de cola rica en agua puede variar ampliamente dependiendo de las características específicas de la torre de enfriamiento, tales como la presión, la temperatura y la altura de la torre y de la naturaleza de las partes internas de la torre.

5 Sin importar la composición exacta, la corriente de cola rica en agua necesita someterse a un procesamiento adicional para proporcionar los componentes en un estado apropiado para su uso o tratamiento posterior, por ejemplo, para proporcionar una corriente de agua lo suficientemente baja en su contenido de compuestos orgánicos para el típico tratamiento de aguas residuales, o para proporcionar una corriente de compuestos oxigenados lo suficientemente baja  
10 en contenido de agua para su uso como combustible o para su adición a algún punto del procedimiento o aparato de compuestos oxigenados a olefinas. Ejemplos de tal tratamiento se puede encontrar en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de números 6.121.504, 6.403.854 y 6.459.009 y en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos de número 2005/0114623.

15 En una realización, la corriente de cola rica en agua se dirige a una torre de fraccionamiento de compuestos oxigenados-agua, por ejemplo, una torre de fraccionamiento de metanol-agua, que se opera para separar metanol y otros compuestos oxigenados como una corriente por cabeza, por ejemplo, mayor de 20% en peso de compuestos oxigenados (siendo el resto en gran medida agua), y agua substancialmente pura como una corriente de cola, por lo general, mayor de 90% en peso de agua, es decir, mayor de 95% en peso de agua, por ejemplo, mayor de 99%  
20 en peso de agua. El producto de cabeza rico en compuestos oxigenados de la torre de fraccionamiento se puede usar para diversos fines, que incluyen fines como una materia prima del reactor OTO junto con la materia prima principal de compuestos oxigenados. Si el producto de cabeza rico en productos oxigenados se toma como un vapor, esto proporciona una corriente de alimentación de metanol/compuestos oxigenados vaporizados al reactor, prácticamente sin aporte de calor adicional más allá del requerido en la caldera de la torre de fraccionamiento de metanol-agua, sin  
25 incremento de carga de calor en la sección de vaporización de la alimentación principal del reactor OTO.

La primera corriente efluente de vapor que sale como corriente de cabeza de la torre de enfriamiento está por lo general a una primera presión de desde 108 kPa a 790 kPa (1 psig a 100 psig), tal como de 135 kPa a 653 kPa (5 psig a 80 psig), por ejemplo de 170 kPa a 308 kPa (10 psig a 30 psig). Convenientemente, la temperatura de la primera  
30 corriente efluente de vapor es al menos 27°C (80°F) y, en general no más de 49°C (120°F), tal como no más de 43°C (110°F), por ejemplo, no más de 38°C (100°F). La primera corriente efluente de vapor normalmente comprende de 0,5 a 5% en peso, tal como de 1 a 4% en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> y no más de 10% en peso, por ejemplo no más de 5% en peso, tal como no más de 2% en peso, de agua.

35 Después de salir de la torre de enfriamiento, la primera corriente efluente de vapor se comprime y se enfría, convenientemente usando múltiples etapas de compresión y de enfriamiento, para producir una segunda corriente efluente de vapor. En una realización, la compresión y el enfriamiento de la primera corriente efluente de vapor provoca la condensación parcial a fin de producir una segunda corriente efluente de líquido además de la segunda corriente efluente de vapor. La segunda corriente efluente de vapor contiene los componentes más ligeros, que incluye  
40 las olefinas deseadas, de la primera corriente efluente, y en particular normalmente contiene al menos 50% en peso, tal como al menos 60% en peso, por ejemplo, al menos 70% en peso, tal como al menos 80% en peso, por ejemplo al menos 90% en peso, tal como al menos 95% en peso, de los hidrocarburos C<sub>4</sub> en la primera corriente efluente de vapor. La segunda corriente de efluente de líquido contiene los componentes más pesados, que incluye algunos compuestos oxigenados, además del resto de hidrocarburos C<sub>4</sub> procedentes de la primera corriente efluente de vapor,  
45 y además contiene algunos componentes C<sub>3</sub> y componentes más ligeros. La segunda corriente efluente de líquido se puede reciclar a la torre de enfriamiento o devolverse al reactor OTO, por lo general por medio de una torre de fraccionamiento de compuestos oxigenados-agua, entre otras disposiciones, como se verá a continuación.

50 Cuando la compresión y el enfriamiento del primera corriente efluente de vapor para producir la segunda corriente efluente de vapor se produce en una pluralidad de etapas, en cada etapa de compresión ocurre convenientemente la condensación parcial y la eliminación de unas fracciones líquidas procedentes de la primera corriente efluente de vapor, en un separador líquido/gas convenientemente proporcionado después de cada etapa de compresión/enfriamiento. Las fracciones líquidas resultantes, que incluyen pero que no se limitan a la segunda corriente de efluente de líquido, tendrán composiciones que varían dependiendo de la composición de la primera corriente efluente de vapor, y de las  
55 presiones y temperaturas a las que efectúa la condensación parcial, y se pueden reciclar de forma independiente o en combinación a la torre de enfriamiento o al reactor OTO o a la torre de fraccionamiento de metanol-agua.

La segunda corriente efluente de vapor que sale de la etapa o de las etapas de compresión/enfriamiento está a una segunda presión mayor que la primera presión. Convenientemente, la segunda presión es menos de 2.514 kPa (350 psig), tal como menos de 1.480 kPa (200 psig), por ejemplo menos de 1.273 kPa (170 psig), y mayor de 790 kPa (100 psig), tal como mayor de 1.066 kPa (140 psig). Convenientemente, dicha segunda corriente efluente de vapor está a una temperatura de al menos 21°C (70°F), por ejemplo al menos 27°C (80°F), tal como al menos 32°C (90°F), y generalmente no más de 49°C (120°F), tal como no más de 43°C (110°F), por ejemplo, no más de 38°C (100°F).

65 La segunda corriente efluente de vapor se somete luego a una primera etapa de lavado en la que la segunda corriente efluente de vapor se lava con una corriente líquida que contiene alcohol en un primer dispositivo de contacto líquido-vapor a una tercera presión no mayor que la segunda presión. Convenientemente, la tercera presión es menos de 2.514 kPa (350 psig), tal como menos de 1.480 kPa (200 psig), por ejemplo menos de 1.273 kPa (170 psig), y mayor

## ES 2 344 115 T3

de 790 kPa (100 psig), tal como mayor de 1.066 kPa (140 psig). La primera etapa de lavado sirve para eliminar aldehídos y cetonas de la segunda corriente efluente de vapor y producir una tercera corriente efluente de vapor, que contiene el producto de olefina deseado, y una corriente líquida de alcohol que contiene compuestos oxigenados. Convenientemente, dicha tercera corriente efluente de vapor comprende menos de 0,5% en peso, tal como menos de 0,1% en peso, por ejemplo menos de 500 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

Convenientemente, dicha corriente líquida que contiene alcohol usada en la primera etapa de lavado comprende metanol y/o etanol, y preferentemente metanol, y de ese modo es una corriente líquida que contiene metanol. El metanol empleado como una corriente líquida que contiene metanol puede contener agua y trazas (tal como menos de 2% en peso, o menos de 1% en peso, o menos de 0,5% en peso, o menos de 0,1% en peso) de otros alcoholes e hidrocarburos. En general, el metanol es más eficaz que el agua y que otros alcoholes en eliminar de tales especies carbonilo de los hidrocarburos en una etapa de lavado líquido-vapor. Por lo general, por lo tanto, la corriente líquida que contiene alcohol usada en la primera etapa de lavado comprende al menos 40% en peso de metanol y menos de 60% en peso de agua, tal como al menos 75% en peso de metanol y menos de 25% en peso de agua, por ejemplo al menos 90% en peso de metanol y menos de 10% en peso de agua, o tal como al menos 99% en peso de metanol y menos de 1% de agua en peso.

En general, la temperatura empleada en la primera etapa de lavado no debería ser más de 49°C (120°F) a fin de aumentar la capacidad de adsorción de compuestos oxigenados del alcohol, especialmente del metanol, y de limitar la cantidad de alcohol vaporizado que sale del primer dispositivo de contacto vapor-líquido con la tercera corriente efluente. Además, la temperatura empleada en la primera etapa de lavado es generalmente al menos 21°C (70°F) con el fin de limitar la cantidad de hidrocarburos adsorbidos por el alcohol a niveles aceptables. Convenientemente la temperatura de la primera etapa de lavado es al menos 27°C (80°F), tal como al menos 32°C (90°F), y no más de 43°C (110°F), por ejemplo no más de 38°C (100°F).

Convenientemente, si el alcohol utilizado es metanol, la cantidad de metanol empleada en la primera etapa de lavado es al menos 0,03 libras (como metanol puro) por libra de la segunda corriente efluente de vapor a fin de asegurar que hay suficiente metanol para (1) alcanzar el bajo nivel requerido de compuestos oxigenados en el componente C<sub>4</sub> de la tercera corriente efluente de vapor y (2) prevenir la formación de una tercera fase líquida acuosa en el primer dispositivo de contacto vapor-líquido. Además, la cantidad de metanol empleada en la primera etapa de lavado es generalmente no más de 0,5 libras (como metanol puro) por libra de la segunda corriente efluente de vapor a fin de limitar la cantidad de olefinas primarias (etileno y propileno) eliminadas en la corriente líquida de metanol que contiene compuestos oxigenados. Preferentemente, la cantidad de metanol empleada es como al menos 0,05 libras, tal como al menos 0,06 libras, por ejemplo al menos 0,07 libras de metanol (como metanol puro) por libra de la segunda corriente efluente de vapor. Además, la cantidad de metanol empleada es preferentemente no más de 0,2 libras, tal como no más de 0,15 libras, por ejemplo no más de 0,1 libras de metanol (como metanol puro) por libra de la segunda corriente efluente de vapor.

En una realización, el primer dispositivo de contacto vapor-líquido es una torre de destilación fraccionada a contracorriente, en donde la segunda corriente efluente de vapor se dirige hacia la parte inferior de la torre y el metanol se dirige hacia la parte superior de la torre. La tercera corriente efluente de vapor sale de la torre como corriente de cabeza mientras que la corriente líquida de metanol que contiene compuestos oxigenados sale como una corriente de cola.

La tercera corriente efluente de vapor se somete luego a una segunda etapa de lavado en la que la tercera corriente efluente de vapor se lava con agua en un segundo dispositivo de contacto vapor-líquido, de nuevo por lo general una torre de destilación fraccionada a contracorriente, para producir una cuarta corriente efluente de vapor lavada con agua como un producto de cabeza y una corriente líquida de agua que contiene compuestos oxigenados como un producto de cola. Convenientemente, el agua líquida empleada en la segunda etapa de lavado es la corriente de cola de agua substancialmente pura obtenida de la torre de fraccionamiento compuestos oxigenados-agua.

En general, la temperatura empleada en la segunda etapa de lavado no debería ser más de 49°C (120°F) a fin de aumentar la capacidad de adsorción de compuestos oxigenados del agua y limitar la cantidad de vapor de agua que sale del dispositivo de contacto vapor-líquido con la cuarta corriente efluente de vapor. Convenientemente, la temperatura de la segunda etapa de lavado es al menos 21°C (70°F), por ejemplo al menos 27°C (80°F), tal como al menos 32°C (90°F), y no más de 43°C (110°F), por ejemplo no más de 38°C (100°F). Convenientemente, la segunda etapa de lavado se lleva a cabo a una presión en los mismos intervalos que los señalados anteriormente para la tercera presión y, en una realización concreta ligeramente por debajo (es decir 5 a 20 psi por debajo) de dicha tercera presión.

Convenientemente, dicha cuarta corriente efluente de vapor comprende menos de 0,5% en peso, tal como menos de 0,1% en peso, por ejemplo menos de 500 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. Además, la cuarta corriente efluente de vapor comprende convenientemente menos de 1,0% en peso, tal como menos de 0,1% en peso, por ejemplo menos de 500 ppm en peso, de metanol. La cuarta corriente efluente de vapor se puede procesar luego para recuperar las olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub> y los hidrocarburos superiores presentes en esta corriente.

En una realización de tal procedimiento de recuperación, al menos parte de la cuarta corriente efluente de vapor se pone en contacto con un componente básico, tales como sosa cáustica o una amina, para eliminar la mayor parte del dióxido de carbono de la misma (eliminando de ese modo el "gas ácido" de la cuarta corriente efluente de vapor), tras lo cual se seca la corriente empobrecida de CO<sub>2</sub>, por ejemplo en un secador de tamiz molecular, para que la cuarta corriente efluente seca tenga un punto de rocío no mayor de -101°C (-150°F), tal como no mayor de -129°C (-200°F).

## ES 2 344 115 T3

En otra realización de tal procedimiento de recuperación, al menos parte de los hidrocarburos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> contenidos en la cuarta corriente efluente de vapor, o en la cuarta corriente efluente seca, se separa para producir una corriente que contiene C<sub>3</sub> y una primera corriente que contiene C<sub>4</sub>. Esta separación se efectúa, por ejemplo, en una torre de destilación fraccionada, en donde la corriente que contiene C<sub>3</sub> se toma como un producto de cabeza y la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> se toma como un producto de cola. Esta separación se puede llevar a cabo bien antes o después de separar los hidrocarburos C<sub>2</sub> de la cuarta corriente efluente de vapor, y los hidrocarburos C<sub>3</sub> y C<sub>2</sub> se pueden procesar adicionalmente para producir etileno y propileno de pureza elevada, por ejemplo, 95% en peso o mayor, tal como 99% en peso o mayor, en otras etapas de separación tales como en columnas de destilación fraccionada.

La composición de la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> puede variar ampliamente, dependiendo, por ejemplo, de la secuencia de las etapas de separación a las que se somete a la cuarta corriente efluente de vapor o a la cuarta corriente efluente seca, por ejemplo, el orden en que se lleva a cabo la destilación fraccionada de los diferentes componentes. En una realización, la primera corriente efluente de vapor comprende hidrocarburos C<sub>5+</sub>, y al menos parte de los hidrocarburos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> contenidos en la cuarta corriente efluente de vapor, o en la cuarta corriente efluente seca, se separa para producir una corriente que contiene C<sub>3</sub> y una primera corriente que contiene C<sub>4</sub> antes de la separación de los hidrocarburos C<sub>4</sub> de los hidrocarburos C<sub>5+</sub>. En esta realización, la separación se lleva a cabo de tal manera que hay una baja cantidad de éter de dimetilo en la primera corriente que contiene C<sub>4</sub>, generalmente 1% en peso o menos, tal como 0,5% en peso o menos, ó 0,1% en peso o menos, o incluso 500 ppm en peso o menos.

En esta realización, la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> comprende al menos 40% en peso, tal como al menos 50% en peso, tal como al menos 60% en peso de hidrocarburos C<sub>4</sub>, que incluyen olefinas C<sub>4</sub>, y al menos 10% en peso, tal como al menos 15% en peso, por ejemplo al menos 20% en peso, de hidrocarburos C<sub>5</sub>, que incluyen olefinas C<sub>5</sub>, y cantidades variables de hidrocarburos C<sub>6</sub> y de hidrocarburos superiores. Por lo general, la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> comprende menos de 5% en peso, tal como menos de 1% en peso, por ejemplo menos de 0,1% en peso de hidrocarburos C<sub>3</sub> e hidrocarburos inferiores y no más de 5% en peso, tal como no más de 2% en peso, tal como no más de 1% en peso, tal como no más de 5.000 ppm en peso, tal como no más de 1.000 ppm en peso, tal como no más de 500 ppm en peso, por ejemplo no más de 250 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. La primera corriente que contiene C<sub>4</sub> se puede extraer directamente como una corriente de producto para su uso como un gas combustible o como un alimento para procedimientos, tales como, hidrogenación (por ejemplo, para convertir butadieno a butenos y butano), alquilación (por ejemplo, para producir hidrocarburos saturados superiores), y oligomerización (por ejemplo, para producir olefinas superiores). Por otra parte, la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> puede sufrir una separación adicional en sus componentes individuales.

En una realización, la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> se hace pasar a un fraccionador adicional para eliminar hidrocarburos C<sub>5+</sub> y producir un corriente de producto de hidrocarburos C<sub>4</sub> que contiene 80% en peso o más de hidrocarburos C<sub>4</sub>, tal como 90% en peso o más de hidrocarburos C<sub>4</sub>, ó 98% o más de hidrocarburos C<sub>4</sub>, y menos de 5% en peso, tal como menos de 1% en peso, por ejemplo menos de 5.000 ppm en peso, por lo general menos de 500 ppm en peso, de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. La corriente de producto de hidrocarburos C<sub>4</sub> se puede usar en las mismas aplicaciones que las descritas anteriormente para la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y, además, se puede usar en la fabricación de 1-buteno, metil etil cetona y metil terc-butil éter, entre otros usos.

En otra realización, la primera corriente efluente de vapor comprende éter de dimetilo, y al menos parte de los hidrocarburos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> contenidos en la cuarta corriente efluente de vapor, o en la cuarta corriente efluente seca, se separa para producir una corriente que contiene C<sub>3</sub> y una primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME antes de la separación de los hidrocarburos C<sub>4</sub> del éter de dimetilo. La primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME comprende convenientemente 50% en peso o más de hidrocarburos C<sub>4</sub>, tal como 60% en peso o más de hidrocarburos C<sub>4</sub>, ó 70% o más de hidrocarburos C<sub>4</sub>; de 1% en peso a 30% en peso de DME, tal como de 5% en peso a 25% en peso de DME; y 5% en peso o menos, tal como 1% en peso o menos, por ejemplo 5.000 ppm en peso o menos, o 500 ppm en peso o menos de compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

La primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME se somete luego a una etapa adicional de fraccionamiento para eliminar el éter de dimetilo. La separación del éter de dimetilo se puede llevar a cabo bien antes o después del fraccionamiento para separar los hidrocarburos C<sub>4</sub> y C<sub>5+</sub>. El éter de dimetilo así generado se puede usar como combustible o se puede ser reciclar a la reacción OTO. La corriente de hidrocarburos C<sub>4+</sub> resultante de la separación del DME de la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME también se considera una primera corriente que contiene C<sub>4</sub>, caracterizada como se indica anteriormente. Además, la corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub>, resultante de la separación del éter de dimetilo y los hidrocarburos C<sub>5+</sub> de la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME también se considera una corriente de producto de hidrocarburos C<sub>4</sub>, caracterizada como se indica anteriormente.

En una modificación del procedimiento descrito anteriormente, la segunda corriente de efluente líquido se somete a procesado posterior para separar C<sub>3</sub> y los componentes más ligeros de C<sub>4</sub> y los componentes más pesados. Convenientemente esta separación puede tener lugar en una torre de agotamiento, en donde se proporciona el segundo efluente líquido a la parte superior de una torre de destilación por etapas con una caldera pero sin condensador. Esta separación creará una segunda corriente que contiene C<sub>4</sub>, por ejemplo como el producto de cola líquido de una torre de agotamiento, que tiene muy pocos componentes C<sub>3</sub> y componentes más ligeros, por ejemplo 5,0% en peso o menos, ó 1,0% en peso o menos, ó 0,1% en peso o menos. Además, se producirá una quinta corriente efluente de vapor, por ejemplo, como producto de cabeza de la torre de agotamiento, cuya composición puede variar ampliamente dependiendo del tipo de procedimiento de separación empleado y de las condiciones a las que se lleva a cabo la separación. La quinta

## ES 2 344 115 T3

corriente efluente de vapor puede, por ejemplo, comprender una parte considerable de las moléculas  $C_4$  en el segundo líquido efluente, es decir 10% en peso o más, ó 20% en peso ó más de las moléculas  $C_4$  en el segundo efluente líquido.

5 Convenientemente, al menos una parte de la quinta corriente efluente de vapor también se proporciona a la primera etapa de lavado junto con la segunda corriente efluente de vapor, proporcionándose cada corriente de forma individual o en combinación, para producir la tercera corriente efluente de vapor. En tal realización, la segunda corriente efluente de vapor y la quinta corriente efluente de vapor combinadas (o partes de las mismas) proporcionadas a la primera etapa de lavado contiene al menos 50% en peso, tal como al menos 60% en peso, por ejemplo al menos 70% en peso, tal como al menos 80% en peso, por ejemplo al menos 90% en peso, tal como al menos 95% en peso, de hidrocarburos  $C_4$  en la primera corriente efluente de vapor. Convenientemente, la quinta corriente efluente de vapor o, alternativamente la segunda corriente efluente de vapor y la quinta corriente efluente de vapor combinadas tiene los mismos intervalos de temperatura y de presión que los señalados anteriormente para la segunda corriente efluente de vapor.

15 Además, una parte o la totalidad de la primera corriente que contiene  $C_4$  y de la segunda corriente que contiene  $C_4$  se pueden combinar en una tercera corriente que contiene  $C_4$ , o en una realización en una tercera corriente que contiene  $C_4$  y DME. La tercera corriente que contiene  $C_4$ , y la tercera corriente que contiene  $C_4$  y DME, convenientemente tienen los atributos enumerados anteriormente para la primera corriente que contiene  $C_4$  y para la primera corriente que contiene  $C_4$  y DME, respectivamente, y se pueden usar de la misma manera y someterse a las mismas etapas de procedimiento que las señaladas anteriormente para la primera corriente que contiene  $C_4$ , por ejemplo para producir una corriente de producto de hidrocarburos  $C_4$ , o para la primera corriente que contiene  $C_4$  y DME, por ejemplo, para su uso como un combustible o como una alimentación después de una etapa de fraccionamiento posterior.

20 En referencia a la Figura 1, en la misma se ilustra un procedimiento para convertir metanol a olefinas, en particular olefinas  $C_2$  a  $C_4$ , según un ejemplo de la invención. En este ejemplo, el metanol se alimenta a través de la línea 10 a un reactor de compuestos oxigenados a olefinas 12 que contiene un catalizador de tamiz molecular que convierte al metanol a una corriente de producto de vapor que contiene las olefinas deseadas, metanol sin convertir, subproductos de compuestos oxigenados (que incluyen aldehídos y cetonas  $C_2$  a  $C_6$ ), hidrocarburos pesados (que incluyen compuestos aromáticos) y agua.

30 La corriente de producto sale del reactor 12 a través de la línea 14 y se alimenta a una torre de enfriamiento 16, donde la corriente de producto se enfría con agua para condensar la corriente de producto una corriente de cola rica en agua que sale de la torre 16 a través de la línea 82 y se alimenta a una torre de fraccionamiento de compuestos oxigenados-agua 84. La salida por cabeza de la torre 16 es una primera corriente efluente de vapor, que contiene los productos de olefina deseados y se alimenta a través de la línea 18 a un compresor 20. El compresor 20 comprime la primera corriente efluente de vapor desde una primera presión a una segunda y más alta presión y la primera corriente efluente de vapor resultante comprimida se alimenta a través de la línea 22 a un intercambiador de calor indirecto 24.

40 El intercambiador de calor 24 enfría a la primera corriente efluente de vapor comprimida y la primera corriente efluente de vapor resultante comprimida y enfriada se alimenta luego por la línea 26 a un tanque de expansión 28. En el tanque de expansión 28, la primera corriente efluente de vapor comprimida y enfriada se separa en una segunda corriente efluente de vapor, que sale del tanque 28 a través de la línea por cabeza 30, y en una segunda corriente efluente líquida, que sale del tanque 28 a través de la línea de cola 88.

45 La segunda corriente efluente de vapor contiene los productos de olefina deseados y se alimenta por la línea 30 a la parte inferior de una primera columna destilación fraccionada a contracorriente 34 mientras que una corriente líquida que contiene alcohol, preferentemente una corriente que contiene metanol, se introduce en la parte superior de la columna 34 a través de la línea 38. La corriente que contiene alcohol elimina los compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$  de la segunda corriente efluente de vapor a medida que fluye hacia arriba a través de la columna 34 para que así salga una corriente líquida de alcohol que contiene compuestos oxigenados por la parte inferior de la columna 34 a través de la línea 36 y salga una tercera corriente efluente de vapor lavada de alcohol por la parte superior de la columna 34 a través de la línea 40. La línea 40 alimenta la tercera corriente efluente de vapor a la parte inferior de una segunda columna destilación fraccionada a contracorriente 42, mientras que la línea 36 alimenta la corriente de alcohol que contiene compuestos oxigenados a la torre de fraccionamiento de compuestos oxigenados-agua 84.

55 El agua se introduce en la parte superior de la columna 42 a través de la línea 44 para eliminar el alcohol del primer medio de lavado y compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$  adicionales de la tercera corriente efluente de vapor a medida que fluye hacia arriba a través de la columna 42. Como resultado sale una corriente líquida de agua que contiene compuestos oxigenados del fondo de la columna 42 a través de la línea 46 y sale una cuarta corriente efluente de vapor lavada con agua de la parte superior de la columna 42 a través de la línea 48. La corriente de agua que contiene compuestos oxigenados se alimenta luego por la línea 46 a la torre de fraccionamiento de compuestos oxigenados-agua 84, mientras que la cuarta corriente efluente de vapor se alimenta por la línea 48 a una torre cáustica 50.

65 La disolución cáustica fresca se introduce en la torre cáustica 50 a través de la línea 52 para eliminar el dióxido de carbono de la cuarta corriente efluente de vapor, mientras que la disolución cáustica agotada se elimina de la torre 50 a través de la línea 54. Una cuarta corriente efluente de vapor empobrecida en  $CO_2$  sale de la torre 50 a través de la línea 56 y se hace pasar a un adsorbedor de tamiz molecular 58, donde se elimina el agua de la cuarta corriente efluente de vapor y, después de la desorción, se extrae a través de la línea 60.

## ES 2 344 115 T3

Una cuarta corriente efluente de vapor seca sale del adsorbedor 58 a través de la línea 62 y se alimenta a una torre de fraccionamiento de C<sub>3</sub> 64, donde se eliminan el propileno y los hidrocarburos más ligeros como una corriente de cabeza a través de la línea 66 para su posterior procesado y se elimina una primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME como corriente de cola a través de la línea 68. La primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME se alimenta luego a una torre de fraccionamiento de DME 70 que elimina el éter de dimetilo como una corriente de cabeza a través de la línea 72 para su uso como un combustible o para su recirculación al reactor 12. La corriente de cola C<sub>4</sub>+ en la línea 74 procedente de la torre de fraccionamiento 70 se alimenta luego a una torre de fraccionamiento de C<sub>4</sub>+ 76 que separa la corriente de C<sub>4</sub>+ 74 en una corriente por cabeza de C<sub>4</sub> a través de la línea 78 baja en compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, y una corriente de cola de C<sub>5</sub>+ a través de la línea 80, que también es baja en compuestos carbonilo C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>.

En la realización mostrada en la Figura 1, la segunda corriente efluente líquida que sale del tanque de expansión 28 a través de la línea 88 se alimenta a un agotador 90 para la separación en una segunda corriente que contiene C<sub>4</sub> y en una quinta corriente efluente de vapor. Esta separación garantiza que la mayoría de los componentes C<sub>3</sub> y de los componentes más ligeros en la segunda corriente efluente líquida salgan por cabeza en la quinta corriente efluente de vapor, que se alimenta luego por la línea 92 a la primera columna de destilación fraccionada a contracorriente 34 para el lavado con alcohol. La segunda corriente que contiene C<sub>4</sub> sale del agotador 90 como una corriente de cola líquida en la línea 94 y se hace pasar junto a la primera corriente que contiene C<sub>4</sub> y DME en la línea 68 a la torre de fraccionamiento del DME 70.

La torre de fraccionamiento de compuestos oxigenados-agua 84 recibe la corriente de alcohol que contiene compuestos oxigenados en la línea 36 procedente de la primera columna de destilación fraccionada a contracorriente 34 y la corriente de agua que contiene compuestos oxigenados en la línea 46 procedente de la segunda columna de destilación fraccionada a contracorriente 42. La torre de 84 se opera para separar estas corrientes en una corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados en la línea 86, que se recicla al reactor 12, y en una corriente de cola de agua en la línea 96, que se recicla en parte a la segunda columna de destilación fraccionada a contracorriente 42 a través de la línea 44 y se purga parcialmente a través de la línea 98.

La invención se describe ahora más detalladamente en relación al siguiente ejemplo práctico del procedimiento mostrado en la Figura 1.

### Ejemplo

Se lleva a cabo un ensayo de planta piloto del procedimiento mostrado en la Figura 1 en el que la segunda corriente efluente se lava en la torre de destilación fraccionada 28 a una presión de 1.135 kPa (150 psig) y con un caudal másico de metanol de 15 lb/hora. En la Tabla 1 se muestran las composiciones de la segunda corriente efluente y de la tercera corriente efluente lavada con metanol.

TABLA 1

Componente	Segunda Corriente Efluente (% en peso)	Tercera Corriente Efluente (% en peso)	% Variación
Eter de dimetilo	3,7661	2,7718	-26,4015
Eter de metilo y etilo	0,0101	0,0000	-100,0000
Eter de metilo e isopropilo	0,0007	0,0000	-100,0000
Acetaldehído	0,0417	0,0378	-9,5362
2-Metoxi butano	0,0002	0,0000	-100,0000
Propanal	0,0111	0,0000	-100,0000
Acroleina	0,0001	0,0000	-100,0000
Metacroleina	0,0036	0,0000	-100,0000
Desconocido	0,0003	0,0000	-100,0000
Butanal	0,0032	0,0000	-100,0000
Acetato de metilo	0,0002	0,0000	-100,0000
Metanol	2,7353	2,3179	-15,2629
Acetona	0,1601	0,0813	-49,2466
Isovaleraldehído	0,0003	0,0000	-100,0000
Dimetilacetil	0,0020	0,0000	-100,0000
Pentanal	0,0005	0,0000	-100,0000

ES 2 344 115 T3

Componente	Segunda Corriente Efluente (% en peso)	Tercera Corriente Efluente (% en peso)	% Variación
2-Butanona	0,0375	0,0000	-100,0000
Etanol	0,0008	0,0000	-100,0000
3-Metil-3-buten-2-ona	0,0014	0,0000	-100,0000
Desconocido	0,0002	0,0000	-100,0000
Crotonaldehído	0,0002	0,0000	-100,0000
3-Metil-2-butanona	0,0042	0,0000	-100,0000
3-Pentanona	0,0021	0,0000	-100,0000
2-Metil butanol	0,0002	0,0000	-100,0000
2-Pentanona	0,0022	0,0000	-100,0000
3-Butenol	0,0003	0,0000	-100,0000
3-Metil-2-pentanona	0,0003	0,0514	19009.5609
t-Butanol	0,0001	0,0000	-100,0000
Metano	1,2653	1,2563	0,0000
Etano	0,5437	0,5308	-2,3655
Etileno	30,6933	29,9435	-2,4430
Propano	0,9249	0,7663	-17,1554
Ciclopropano	0,0031	0,0000	-100,0000
Propileno	35,4988	31,0685	-12,4804
Isobutano	0,0849	0,0587	-30,8560
n-Butano	0,2579	0,1672	-35,1748
Metil ciclopropano	0,0039	0,0000	-100,0000
Trans-2-Buteno	5,1322	3,6158	-29,5467
1-Buteno	3,3856	2,5235	-25,4634
Iso-Buteno	0,7129	0,5469	-23,2929
Cis-2-Buteno	3,8081	2,6364	-30,7689
Isopentano	0,0043	0,0349	706,3496
1,2-Butadieno	0,0561	0,0000	-100,0000
Pentano	0,0581	0,0000	-100,0000
Metil acetileno	0,0022	0,0000	-100,0000
1.3-Butadieno	0,4457	0,0280	-93,7131
C <sub>5</sub> +	10,3408	4,0294	-61,0339
H <sub>2</sub> O/CO/CO <sub>2</sub>	0,0000	0,1403	Sin definir

Se aprecia de la Tabla 1 que el lavado de metanol elimina todos los compuestos oxigenados en la segunda corriente efluente, a excepción de parte del éter de dimetilo, acetaldehído, acetona y 3-metil-pentanona.

# ES 2 344 115 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una corriente de olefinas  $C_3$  y una corriente de hidrocarburos  $C_4$  que comprende:

- (a) proporcionar una primera corriente efluente de vapor a partir de una reacción de conversión de compuestos oxigenados a olefinas, comprendiendo dicha primera corriente efluente de vapor olefinas  $C_2$  y  $C_3$ , hidrocarburos  $C_4$ , y compuestos carbonilos  $C_2$  a  $C_6$ ;
- (b) ajustar la temperatura y la presión de la primera corriente efluente de vapor para producir una segunda corriente efluente de vapor con una presión que varía de 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig) y con una temperatura que varía de 21°C a 49°C (70°F a 120°F), conteniendo dicha segunda corriente efluente de vapor aproximadamente 50% en peso o más de los hidrocarburos  $C_4$  en la primera corriente efluente de vapor;
- (c) lavar la segunda corriente efluente de vapor con una corriente líquida que contiene alcohol para producir una tercera corriente efluente de vapor;
- (d) lavar la tercera corriente efluente de vapor con agua líquida para proporcionar una cuarta corriente efluente de vapor, comprendiendo dicha cuarta corriente efluente de vapor aproximadamente 1,0% en peso o menos de compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ ; y
- (e) fraccionar al menos parte de dicha cuarta corriente efluente de vapor para producir una corriente que contiene  $C_3$  y una primera corriente que contiene  $C_4$ .

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en donde dicho ajuste (b) produce dicha segunda corriente efluente de vapor con una presión que varía de 928 kPa a 2.101 kPa (120 psig a 290 psig), preferentemente de 1.023 kPa a 1.273 kPa (140 psig a 170 psig).

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2 en donde dicho ajuste (b) produce dicha segunda corriente efluente de vapor con una temperatura que varía de 27°C a 43°C (80°F a 110°F), preferentemente de 32°C a 38°C (90°F a 100°F).

4. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde dicha segunda corriente efluente de vapor contiene al menos 60% en peso, convenientemente al menos 70% en peso, preferentemente al menos 80% en peso, más preferentemente al menos el 90% en peso, lo más preferentemente al menos 95% en peso, de los hidrocarburos  $C_4$  en la primera corriente efluente de vapor.

5. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde el lavado (c) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 27°C (80°F), preferentemente al menos 32°C (90°F).

6. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde el lavado (c) se lleva a cabo a una temperatura de no más de 49°C (120°F), preferentemente no más de 43°C (110°F), más preferentemente no más de 38°C (100°F).

7. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde el lavado (c) lleva a cabo a una presión de 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig), preferentemente de 928 kPa a 2.101 kPa (120 psig a 290 psig), más preferentemente de 1.023 kPa a 1.273 kPa (140 psig a 170 psig).

8. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde la corriente líquida que contiene alcohol comprende metanol.

9. El procedimiento de la reivindicación 8 en donde la cantidad de metanol empleada en el lavado (c) es de 0,03 libras a 0,5 libras, preferentemente de 0,05 libras a 0,2 libras, más preferentemente de 0,07 libras a 0,1 libras, de metanol (como metanol puro) por libra de segunda corriente efluente de vapor.

10. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde el lavado (d) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 27°C (80°F), preferentemente al menos 32°C (90°F).

11. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde el lavado (d) se lleva a cabo a una temperatura de no más de 49°C (120°F), preferentemente no más de 43°C (110°F), más preferentemente no más de 38°C (100°F).

12. El procedimiento de cualquiera reivindicación precedente en donde el lavado (d) se lleva a cabo a una presión de desde 790 kPa a 2.514 kPa (100 psig a 350 psig), preferentemente de 928 kPa a 2.101 kPa (120 psig a 290 psig), más preferentemente de 1.023 kPa a 1.273 kPa (140 psig a 170 psig).

## ES 2 344 115 T3

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde dicha primera corriente efluente de vapor en (a) y dicha primera corriente que contiene  $C_4$  además comprende hidrocarburos  $C_{5+}$  y dicha primera corriente que contiene  $C_4$  se somete a un fraccionamiento adicional para separar hidrocarburos  $C_{5+}$  de la misma y crear una corriente de producto de hidrocarburos  $C_4$ .

5

14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde dicha primera corriente efluente de vapor en (a) además comprende éter de dimetilo (DME) y en donde el fraccionamiento de la cuarta corriente efluente de vapor produce una corriente que contiene  $C_3$  y una primera corriente que contiene  $C_4$  y DME, y dicha primera corriente que contiene  $C_4$  y DME se somete a un fraccionamiento adicional para eliminar el éter de dimetilo de la misma y producir dicha primera corriente que contiene  $C_4$ .

10

15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde dicho ajuste (b) separa una segunda corriente líquida que contiene  $C_4$  de dicha primera corriente efluente de vapor y dicha segunda corriente líquida que contiene  $C_4$  se combina con dicha primera corriente que contiene  $C_4$  para producir una tercera corriente que contiene  $C_4$  comprendiendo menos de 5% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, más preferentemente menos de 5.000 ppm en peso, de compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ .

15

16. Un procedimiento para producir olefinas que comprende:

20

(a) poner en contacto una alimentación de compuestos oxigenados con un catalizador de tamiz molecular para producir una corriente de producto de vapor que comprende olefinas  $C_2$  y  $C_3$ , hidrocarburos  $C_4$ , agua y compuestos oxigenados, que incluyen compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ ;

25

(b) enfriar dicha corriente de producto para condensar de la misma una corriente líquida rica en agua y compuestos oxigenados y producir una primera corriente efluente de vapor que comprende olefinas  $C_2$  y  $C_3$ , hidrocarburos  $C_4$ , y compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ ;

30

(c) comprimir dicha primera corriente efluente de vapor para producir una segunda corriente efluente de vapor con una presión que varía de 790 kPa a 2.514 kPa (aproximadamente 100 psig a aproximadamente 350 psig) y con una temperatura que varía de 21°C a 49°C (aproximadamente 70°F a aproximadamente 120°F), conteniendo dicha segunda corriente efluente de vapor aproximadamente 50% en peso o más de los hidrocarburos  $C_4$  proporcionados de la primera corriente efluente de vapor;

35

(d) lavar la segunda corriente efluente de vapor con una corriente líquida que contiene metanol para producir una tercera corriente efluente de vapor y una corriente líquida de metanol que contiene compuestos oxigenados;

40

(e) lavar la tercera corriente efluente de vapor con agua líquida para producir una cuarta corriente efluente de vapor y una corriente de agua que contiene compuestos oxigenados, comprendiendo dicha cuarta corriente efluente de vapor aproximadamente 1,0% en peso o menos de compuestos carbonilo  $C_2$  a  $C_6$ ; y

45

(f) fraccionar al menos parte de dicha corriente de agua que contiene compuestos oxigenados y al menos parte de dicha corriente de metanol que contiene compuestos oxigenados para producir una primera corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados y una primera corriente de cola líquida rica en agua, al menos una parte de dicha primera corriente de cola líquida rica en agua se recicla para su uso como al menos parte de dicha agua líquida en dicho lavado (e).

17. El procedimiento de la reivindicación 16 en donde dicha alimentación de compuestos oxigenados comprende metanol.

50

18. El procedimiento de la reivindicación 16 o de la reivindicación 17 en donde al menos una parte de dicha primera corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados se recicla para dicho contacto (a).

55

19. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 16, 17 ó 18 en donde al menos una parte de dicha corriente de líquido rica en agua procedente de (b) se fracciona para producir una segunda corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados y una segunda corriente de cola líquida rica en agua.

60

20. El procedimiento de la reivindicación 19 en donde al menos una parte de dicha segunda corriente de cabeza rica en compuestos oxigenados se recicla para dicho contacto (a).

65

21. El procedimiento de la reivindicación 19 o de la reivindicación 20 en donde al menos una parte de dicha segunda corriente de cola líquida rica en agua se recicla para su uso como al menos parte de dicha agua líquida en dicho lavado (e).

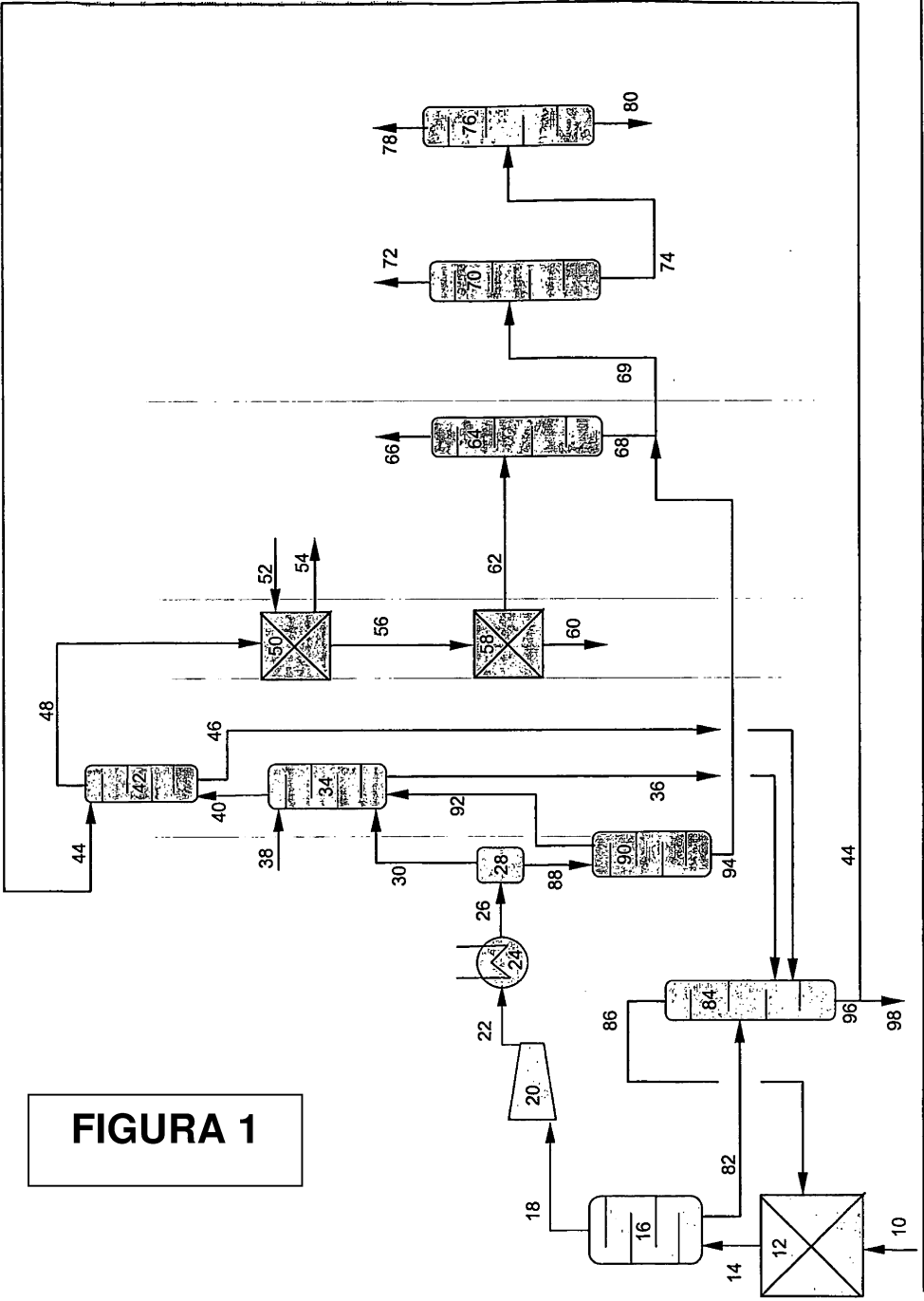


FIGURA 1