



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 228**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03812421 .0**

86 Fecha de presentación : **12.09.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1572603**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Procedimiento de manipulación y disposición de finos catalíticos.**

30 Prioridad: **27.11.2002 US 306317**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

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

72 Inventor/es: **Van Egmond, Cor, F.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 de manipulación y disposición de finos catalíticos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la manipulación y la disposición de finos catalíticos en un procedimiento para convertir metanol en un producto olefínico.

10 **Antecedentes de la invención**

Las olefinas se producen tradicionalmente a partir de materia prima de petróleo por procedimientos de craqueo catalítico o al vapor. Estos procedimientos de craqueo, especialmente craqueo al vapor, producen olefinas ligeras 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 muchos procedimientos para preparar plásticos y otros compuestos químicos. El etileno se usa para preparar diversos plásticos de polietileno y en la preparación de otros productos químicos tales como: cloruro de vinilo, óxido de etileno, etilbenceno y alcohol. El propileno se usa para preparar diversos plásticos de polipropileno y en la preparación de otros productos químicos tales como acrilonitrilo y óxido de propileno.

La industria petroquímica ha conocido durante algún tiempo que los compuestos oxigenados, especialmente los alcoholes, son convertibles en olefinas ligeras. Este procedimiento se refiere como el procedimiento de compuesto oxigenado a olefina. El compuesto oxigenado preferido para la producción de olefinas ligeras es el metanol. El procedimiento para convertir metanol en olefinas se denomina el procedimiento de metanol a olefinas.

Hay numerosas tecnologías disponibles para producir compuestos oxigenados y particularmente metanol, incluyendo fermentación o reacción de gas de síntesis procedente de gas natural, líquidos del petróleo, materiales carbonosos incluyendo carbón, plásticos reciclados, residuos municipales o cualquier otro material orgánico. El procedimiento más común para producir metanol es un procedimiento en dos etapas para convertir gas natural en gas de síntesis. Después, se convierte el gas de síntesis en metanol.

Generalmente, la producción de gas de síntesis implica una reacción de combustión de gas natural, en su mayoría metano y una fuente de oxígeno en hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono. Los procedimientos de producción de gas de síntesis son bien conocidos e incluyen reformado con vapor convencional, reformado autotérmico o una combinación de los mismos.

El gas de síntesis se transforma después en metanol. Específicamente, los componentes del gas de síntesis (es decir, hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono) se hacen reaccionar catalíticamente en un reactor de metanol en presencia de un catalizador heterogéneo. Por ejemplo, en un procedimiento, se produce metanol usando un catalizador de cobre/óxido de cinc en un reactor de metanol tubular, enfriado con agua.

El metanol se convierte después en olefinas en un procedimiento de metanol a olefinas. La reacción de metanol a olefinas es altamente exotérmica y presenta una gran cantidad de agua. El agua comprende tanto como la mitad del peso total de la corriente efluente a medida que sale del reactor. Por consiguiente, el agua se debe retirar por condensación en un dispositivo de enfriamiento rápido para aislar el producto olefínico. El dispositivo de enfriamiento rápido enfría la corriente efluente a la temperatura de condensación del agua. Enfriar rápidamente el producto recupera gran cantidad de agua a la temperatura cerca del punto de ebullición del medio de enfriamiento rápido.

Las reacciones de compuesto oxigenado a olefina, incluyendo una reacción de metanol a olefina, usa un catalizador, preferiblemente un catalizador de tamiz molecular. Las partículas de catalizador de un tamaño particular se hacen circular por el sistema reactor y se retienen por los separadores de tamaños de partícula o ciclones. Dichas partículas de catalizador se refieren como partículas catalíticas. Las partículas catalíticas se descomponen en partículas más pequeñas a medida que entran en contacto físico con el hardware del sistema reactor. Las partículas más pequeñas que pasan por los separadores de tamaños de partícula o ciclones se refieren como finos catalíticos. Después de pasar por los ciclones, los finos catalíticos se llevan a la corriente efluente. Típicamente, los separadores de tamaños de partícula retienen partículas catalíticas que están por encima de 40 micrómetros de tamaño. Las partículas catalíticas se retiran de la corriente efluente en un dispositivo de enfriamiento rápido. Los finos catalíticos se suspenden en una corriente de residuos de destilación del dispositivo de enfriamiento rápido. Es deseable separar los finos catalíticos de la corriente de residuos de destilación del dispositivo de enfriamiento rápido antes de que se disponga de la corriente de residuos de destilación o se reutilice. La presente invención mejora el valor del agua para su reutilización. La disposición de finos catalíticos y los componentes del agua de la corriente de residuos de destilación del dispositivo de enfriamiento rápido se mejora como resultado de la presente invención.

En la patente de EE.UU. N° 6.121.504 se describe un aparato de enfriamiento rápido para un procedimiento de compuesto oxigenado a olefinas así como un procedimiento para usar un aparato de enfriamiento rápido. El procedimiento retira agua de la corriente efluente así como alguna materia prima de compuesto oxigenado tal como metanol.

En la patente de EE.UU. N° 6.403.854 se describe un lavado y enfriamiento rápido de sólidos en dos etapas para su uso con el procedimiento de conversión del compuesto oxigenado en el caso de que los finos catalíticos se retiren de la corriente efluente por una primera etapa de enfriamiento rápido. El agua y el metanol se retiran de la corriente efluente en una segunda etapa de enfriamiento rápido. Los residuos de destilación enfriados rápidamente de la primera etapa de enfriamiento rápido se retiran como una corriente acuosa de residuos o corriente de rectificación y se envían a una zona de tratamiento de aguas.

Sería deseable clarificar eficazmente el agua en la corriente de residuos de destilación del dispositivo de enfriamiento rápido separando los finos catalíticos del agua en la corriente de residuos de destilación del dispositivo de enfriamiento rápido. La presente invención satisface estas y otras necesidades.

Compendio de la invención

La presente invención se dirige a un procedimiento para disponer finos catalíticos producidos en un reactor de compuesto oxigenado a olefinas. El procedimiento exalta la manera en que los finos catalíticos se separan de la fracción líquida de los residuos de destilación enfriados rápidamente o agua subproducto por el uso de un floculante. El procedimiento de la presente invención es una manera deseable y eficaz de clarificar la fracción líquida a partir de los residuos de destilación enfriados rápidamente para retirar los finos catalíticos suspendidos.

El procedimiento de una realización de la presente invención comprende la etapa de proporcionar una corriente efluente del reactor con uno o más productos olefínicos. La corriente efluente del reactor es arrastrada con finos catalíticos. La corriente efluente del reactor se enfría rápidamente para producir una fracción líquida y una corriente efluente enfriada rápidamente, en el caso de que la fracción líquida contenga finos catalíticos. La corriente efluente enfriada rápidamente comprende uno o más productos olefínicos. El procedimiento comprende además transportar la fracción líquida a un dispositivo de separación. El floculante se añade a la fracción líquida. Después, los finos catalíticos se separan de la fracción líquida.

En otra realización, hay un procedimiento para disponer finos catalíticos producidos en un reactor de compuesto oxigenado a olefinas. El procedimiento comprende diversas etapas incluyendo proporcionar una corriente efluente del reactor con uno o más productos olefínicos. La corriente efluente del reactor es arrastrada con finos catalíticos. En particular, el 10% en peso o menos de los finos catalíticos presenta un tamaño de partícula mayor que 40 micrómetros, basado en el peso total de finos catalíticos en la corriente efluente del reactor. La corriente efluente del reactor se enfría rápidamente para producir una fracción líquida y una corriente efluente enfriada rápidamente. La fracción líquida comprende los finos catalíticos. La corriente efluente enfriada rápidamente comprende una mayoría de uno o más productos olefínicos. La fracción líquida se transporta a un dispositivo de sedimentación donde los finos catalíticos se depositan 2 horas o menos.

En otra realización, hay un procedimiento para disponer finos catalíticos producidos en un reactor de compuesto oxigenado a olefinas. El procedimiento proporciona una corriente efluente del reactor con uno o más productos olefínicos. La corriente efluente del reactor es arrastrada con finos catalíticos. La corriente efluente del reactor se enfría rápidamente para producir una fracción líquida y una corriente efluente enfriada rápidamente. La fracción líquida contiene finos catalíticos. La corriente efluente enfriada rápidamente comprende uno o más productos olefínicos. El procedimiento incluye además separar los finos catalíticos del agua en la fracción líquida con un floculante. La relación del peso de los finos catalíticos al peso del floculante es menor que la cantidad a la que el floculante dado da como resultado sobredosificación.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra el procedimiento completo de una planta de compuesto oxigenado a olefinas de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 2 ilustra un procedimiento para separar sólidos de agua en una realización de la planta de compuesto oxigenado a olefinas.

Descripción detallada de la invención

Introducción y Visión General

La presente invención es un método de manipulación y disposición de finos catalíticos en un procedimiento de compuesto oxigenado a olefinas. Para ayudar en el entendimiento de la presente invención, se discute con referencia a la Figura 1 una breve visión general de las etapas del tratamiento de la producción y el uso de uno o más productos olefínicos a partir de una corriente de alimentación de compuesto oxigenado. El reactor 10 de compuesto oxigenado a olefina convierte una corriente de alimentación de compuesto oxigenado en un producto olefínico. La corriente de salida gaseosa de un reactor 10 de compuesto oxigenado a olefina se define como la corriente efluente. La corriente efluente del reactor es particularmente la corriente de salida gaseosa desde el punto en que sale del reactor 10 al punto en que se enfría rápidamente 12. La etapa de enfriamiento rápido 12 enfría la corriente efluente y se retira agua y finos catalíticos de la corriente efluente. La presente invención se refiere al tratamiento de finos catalíticos en la etapa de enfriamiento rápido 12. Incluida en la etapa de enfriamiento rápido está la compresión opcional de la corriente efluente.

La corriente efluente enfriada rápidamente experimenta después una etapa de lavado y secado 14 para producir una corriente efluente seca. Lavar la corriente efluente enfriada rápidamente retira componentes ácidos en la corriente efluente, tales como CO₂. El secado retira agua que está saturada en la corriente efluente enfriada rápidamente. Opcionalmente, la etapa de lavado y secado incluye etapas de tratamiento para retirar compuestos oxigenados adicionales.

La corriente efluente seca experimenta después una etapa de recuperación de los productos 16 olefínicos. Particularmente, se recuperan olefinas ligeras, es decir, etileno y propileno, en un grado aceptable de pureza para una aplicación particular. Después de eso, los productos olefínicos recuperados se usan en diversas aplicaciones 18 del producto. Por ejemplo, las olefinas se usan en un procedimiento de polimerización para preparar productos poliolefínicos. La presente invención es una mejora del procedimiento para preparar olefinas a partir de una corriente de alimentación de compuestos oxigenados. Por consiguiente, se discute a continuación la presente invención incluyendo una discusión más detallada de cada etapa en la fabricación y uso de olefinas a partir de una corriente de alimentación de compuestos oxigenados.

15 *La Reacción de Compuesto Oxigenado a Olefina*

Como se muestra en la Fig. 2, una corriente de alimentación de compuesto oxigenado se alimenta por la tubería 20 en un reactor 22 de compuesto oxigenado a olefina que produce una corriente 24 efluente del reactor. El reactor 22 de compuesto oxigenado a olefina usa un catalizador, particularmente un catalizador de tamiz molecular, preparado a partir de una composición catalítica de tamiz molecular. Los catalizadores de tamiz molecular son útiles para la conversión de una corriente de alimentación que contenga uno o más compuestos que contengan parte alifática. El o los compuestos que contienen parte alifática incluyen: alcoholes, aminas, compuestos carbonílicos por ejemplo aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, éteres, haluros, mercaptanos, sulfuros y similares y mezclas de los mismos. El resto alifático de los compuestos que contienen parte alifática contienen típicamente de 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitantes de compuestos que contienen parte alifática incluyen: alcoholes tales como metanol y etanol, alquilmertaptanos tales como metilmertaptano y etilmertaptano, sulfuros de alquilo tales como sulfuro de metilo, alquilaminas tales como metilamina, alquil éteres tales como: dimetil éter, dietil éter y metil etil éter, haluros de alquilo tales como cloruro de metilo y cloruro de etilo, alquilcetonas tales como dimetilcetona, formaldehídos y diversos ácidos tales como ácido acético.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la corriente de alimentación es una corriente de alimentación de compuesto oxigenado. Particularmente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado es una corriente de alimentación que comprende uno o más compuestos orgánicos que contienen al menos un átomo de oxígeno. En la realización más preferida de la invención, el compuesto oxigenado en la corriente de alimentación de compuesto oxigenado es uno o más alcoholes, preferiblemente alcoholes alifáticos donde el resto alifático del (de los) alcohol(es) presenta de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes que son útiles en la corriente de alimentación de compuesto oxigenado incluyen alcoholes alifáticos de cadena lineal y ramificada, inferiores y sus contrapartidas insaturadas.

Los ejemplos no limitantes de compuestos oxigenados incluyen: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, metil etil éter, dimetil éter, dietil éter, diisopropil éter, formaldehído, carbonato de dimetilo, dimetilcetona, ácido acético y mezclas de los mismos.

En la realización más preferida, la corriente de alimentación de compuesto oxigenado comprende compuestos oxigenados seleccionados de uno o más de: metanol, etanol, dimetil éter, dietil éter o una combinación de los mismos, más preferiblemente metanol y dimetil éter y lo más preferiblemente metanol.

En una realización, la corriente de alimentación de compuesto oxigenado se produce a partir de un procedimiento integrado para producir compuestos oxigenados, en particular alcoholes, a partir de una materia prima hidrocarbonada, preferiblemente una materia prima gaseosa hidrocarbonada, más preferiblemente metano y/o etano. La primera etapa en el procedimiento es hacer pasar la materia prima hidrocarbonada gaseosa, preferiblemente en combinación con una corriente de agua, a una zona de producción de gas de síntesis para producir una corriente de gas de síntesis (gas de síntesis). Se conoce bien la producción de gas de síntesis y las temperaturas del gas de síntesis típicas están en el intervalo de aproximadamente 700°C a aproximadamente 1.200°C y las presiones del gas de síntesis están en el intervalo de aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 100 MPa. Las corrientes de gas de síntesis se producen a partir de: gas natural, líquidos del petróleo y materiales carbonosos tales como carbón, plástico reciclado, residuos municipales y cualquier otro material orgánico, preferiblemente la corriente de gas de síntesis se produce vía reformado con vapor de gas natural.

Generalmente, un catalizador heterogéneo, típicamente un catalizador a base de cobre, se pone en contacto con una corriente de gas de síntesis, típicamente dióxido de carbono y monóxido de carbono e hidrógeno para producir un alcohol, preferiblemente metanol, con frecuencia en combinación con agua. En una realización, la corriente de gas de síntesis a una temperatura de síntesis en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C y a una presión de síntesis en el intervalo de aproximadamente 5 MPa a aproximadamente 10 MPa, se hace pasar por una zona de conversión de óxido de carbono para producir una corriente que contenga compuesto oxigenado.

Esta corriente que contiene compuesto oxigenado o metanol bruto, contiene típicamente el producto alcohólico y otros diversos componentes tales como éteres, particularmente dimetil éter, cetonas, aldehídos, gases disueltos tales como hidrógenometano, óxido de carbono y nitrógeno y aceite de fusel. La corriente que contiene compuesto oxigenado, metanol bruto, en la realización preferida se hace pasar por un procedimiento de purificación bien conocido, destilación, separación y fraccionamiento, dando como resultado una corriente que contiene compuesto oxigenado purificado, por ejemplo, metanol de Grado A y AA comercial. Esta corriente que contiene compuesto oxigenado purificado se usa en una realización como la corriente de alimentación de compuesto oxigenado. Los ejemplos no limitantes de un procedimiento para producir una corriente de alimentación de compuesto oxigenado a partir de hidrocarburos y usarla para producir olefinas, se describe en la patente europea EP-B- 0 933 345, que se incorpora completamente en la presente memoria por referencia.

Las diversas corrientes de alimentación, preferiblemente las corrientes de alimentación de compuesto oxigenado, discutidas anteriormente se convierten principalmente en una o más olefinas. La(s) olefina(s) o monómero(s) olefínico(s) producido(s) a partir de la corriente de alimentación tienen típicamente de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y lo más preferiblemente etileno y/o propileno.

Los ejemplos no limitantes de monómero(s) olefínico(s) incluyen: etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1, preferiblemente: etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 e isómeros de los mismos. Otro(s) monómero(s) olefínico(s) incluye(n) monómeros insaturados, diolefinas con 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas.

En la realización más preferida, la corriente de alimentación, preferiblemente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado, se convierte en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular en olefina(s) con 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, la(s) olefina(s), sola(s) o en combinación, se convierte(n) desde una corriente de alimentación de compuesto oxigenado que contenga preferiblemente un alcohol y lo más preferiblemente metanol, en la(s) olefina(s) preferida(s) etileno y/o propileno, referida(s) con frecuencia como olefina(s) ligera(s).

El procedimiento de compuesto oxigenado a olefinas más preferido es el procedimiento de metanol a olefinas. En un procedimiento de metanol a olefina, una corriente de alimentación que contiene metanol se convierte en olefinas en presencia de un catalizador o una composición catalítica de metanol a olefinas. En una realización, el catalizador o la composición catalítica de metanol a olefinas es composición catalítica de tamiz molecular.

En una realización del procedimiento para la conversión de una corriente de alimentación de compuesto oxigenado, la cantidad de olefina(s) producida basada en el peso total de hidrocarburo producido es mayor que 50 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 60 por ciento en peso, más preferiblemente mayor que 70 por ciento en peso y lo más preferiblemente mayor que 75 por ciento en peso.

Como se indica, los procedimientos de compuesto oxigenado a olefina usan catalizadores de tamiz molecular o composiciones catalíticas de tamiz molecular. Las composiciones catalíticas de tamiz molecular tienen tamiz molecular y aglutinante y/o material de matriz. Los catalizadores de tamiz molecular se preparan de acuerdo con técnicas que son conocidas para un experto en la materia.

El tamiz molecular incluye: 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, AFO, AEL, EUO, HEU, FER, MEL, MFI, MTW, MTT; TON, EMT, FAU, ANA, BEA, CFI, CLO, DON, GIS, LTL, MER, MOR, MWW y SOD y formas sustituidas de los mismos y los tamices moleculares de poro grande. Preferiblemente el tamiz molecular es un tamiz molecular zeolítico o de tipo zeolítico. Alternativamente, el tamiz molecular preferido es un tamiz molecular de aluminofosfato (ALPO, por sus siglas en inglés) y/o silicoaluminofosfato (SAPO, por sus siglas en inglés) y tamices moleculares ALPO y/o SAPO, sustituidos, preferiblemente sustituidos de metal, incluyendo los tamices moleculares que son materiales de intercrecimiento con dos o más fases distintas de estructuras cristalinas dentro de una composición de tamiz molecular.

Los materiales aglutinantes que son útiles solos o en combinación incluyen diversos tipos de alúmina hidratada, sílices y/u otras disol. de óxidos inorgánicos. En una realización, los aglutinantes son disol. de alúmina incluyendo Nalco 8676 incluido, disponible de Nalco Chemical Co., Naperville, Illinois y Nyacol disponibles de The PQ Corporation, Valley Forge, Pennsylvania.

Los materiales de matriz incluyen uno o más de: metales de tierras raras, óxidos de metal incluyendo: titania, zirconia, magnesita, toria, berilia, cuarzo, sílice o disol. y mezclas de los mismos, por ejemplo sílice-magnesita, sílice-zirconia, sílice-titania, sílice-alúmina y sílice-alúmina-toria. En una realización, los materiales de matriz son arcillas naturales tales como las de las familias de la montmorillonita y el caolín. Estas arcillas naturales incluyen subbentonitas y los caolines conocidos como, por ejemplo, arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida. Los ejemplos no limitantes de otros materiales de matriz incluyen: haloisita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita.

Incrementar la selectividad de los productos hidrocarbonados preferidos tales como etileno y/o propileno de la conversión de un compuesto oxigenado usando una composición catalítica de tamiz molecular se describe en la patente de EE.UU. N°. 6.137.022 (velocidad lineal) y la patente internacional PCT WO 00/74848 publicada el 14 de diciembre de 2.000 (índice de absorción de metanol de al menos 0,13), que se incorporan todas en la presente memoria completamente por referencia.

La corriente de alimentación, preferiblemente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado, en una realización, contiene uno o más diluyentes, usados típicamente para reducir la concentración de los ingredientes activos en la corriente de alimentación y son generalmente no reactivos a los ingredientes activos en la corriente de alimentación o composición catalítica de tamiz molecular. Los 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 preferidos son agua y nitrógeno, siendo particularmente preferida el agua.

El diluyente, 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 una corriente de alimentación que entra en un reactor o se añade directamente al reactor 22 o se añade con una composición catalítica de tamiz molecular. En una realización, la cantidad de diluyente en la corriente de alimentación está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en moles, preferiblemente de aproximadamente 1 a 80 por ciento en moles, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 de diluyente basado en el número total de moles de los componentes activos de la corriente de alimentación más diluyente en la corriente de alimentación.

En una realización, se añaden otros hidrocarburos a la corriente de alimentación, preferiblemente corriente de alimentación de compuesto oxigenado, bien directa o indirectamente e incluyen: olefina(s), parafina(s), aromático(s) (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.677.242, adición de aromáticos) o mezclas de los mismos, preferiblemente: propileno, buteno, penteno y otros hidrocarburos con 4 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos.

El procedimiento para convertir una corriente de alimentación, especialmente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular se lleva a cabo en un procedimiento de reacción en un reactor 22, donde el procedimiento es un procedimiento de lecho fijo, un procedimiento de lecho fluidizado, preferiblemente un procedimiento de lecho fluidizado continuo y lo más preferiblemente un procedimiento de lecho fluidizado de alta velocidad, continuo.

Los procedimientos de reacción pueden tener lugar en una variedad de reactores catalíticos tales como reactores híbridos que tienen una zona de lecho denso o de lecho fijo y/o zonas de reacción de lecho fluidizado rápido acopladas juntas, reactores de lecho fluidizado, de circulación, reactores ascendentes y similares. Los tipos de reactores convencionales adecuados se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.076.796, la patente de EE.UU. N° 6.287.522 (tubo ascendente doble) y Fluidization Engineering, D. Kunii y O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Company, Nueva York, Nueva York 1.977, que se incorporan todas en la presente memoria completamente por referencia.

El reactor 22 de compuesto oxigenado a olefina, preferido, es un reactor ascendente. Los reactores ascendentes se describen generalmente en Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems, páginas 48 a 59, F.A. Zenz y D.F. Othmer, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1.960 y la patente de EE.UU. N° 6.166.282 (reactor de lecho fluidizado rápido) y la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/564.613 presentada 4 de mayo de 2.000 (reactor ascendente múltiple), que se incorporan todas en la presente memoria completamente por referencia.

En la realización preferida, un procedimiento de lecho fluidizado o procedimiento de lecho fluidizado de alta velocidad incluye un reactor, un regenerador y un sistema de recuperación.

El reactor 22 o sistema reactor es preferiblemente un sistema reactor de lecho fluidizado con una primera zona de reacción dentro de uno o más reactores ascendentes y una segunda zona de reacción dentro de al menos un recipiente de separación, que comprende preferiblemente uno o más ciclones. En una realización, uno o más reactores ascendentes y el recipiente de separación están contenidos dentro de un único recipiente de reactor. La corriente de alimentación, preferiblemente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado, opcionalmente con uno o más diluyentes, se alimenta a uno o más reactores ascendentes en que se introduce una zeolita, un catalizador de tamiz molecular de tipo zeolita, una composición catalítica de sílicealuminofosfato o versión de coque de la misma. En una realización, la composición catalítica de tamiz molecular o versión de coque de la misma se pone en contacto con un líquido o un gas o combinación de los mismos, previamente a introducirlos en el (los) reactor(es) ascendente(s). Preferiblemente, el líquido es agua o metanol y el gas es un gas inerte tal como nitrógeno.

En una realización, la corriente de alimentación, preferiblemente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado, se alimenta al reactor en la forma de vapor o la forma líquida. La forma de vapor de la corriente de alimentación se refiere como una corriente de alimentación de vapor. La corriente de alimentación en la forma líquida se refiere como la corriente de alimentación líquida. La cantidad de corriente de alimentación líquida alimentada por separado o conjuntamente con una corriente de alimentación de vapor, a un sistema de reactor está en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 por ciento

ES 2 279 228 T3

en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la corriente de alimentación, incluyendo cualquier diluyente contenido en la misma. Las corrientes de alimentación líquida y vapor son preferiblemente de composición similar o contienen proporciones variables de las mismas o diferentes composiciones de corriente de alimentación con proporciones variables de las mismas o diferentes composiciones de diluyente.

La corriente de alimentación, preferiblemente una corriente de alimentación de compuesto oxigenado, que entra al sistema reactor se convierte preferiblemente, parcial o completamente, en la primera zona del reactor en una corriente efluente que entra en el recipiente de separación junto con una composición catalítica de tamiz molecular de coque. En la realización preferida, los separadores de tamaños de partícula dentro del recipiente de separación se diseñan para separar partículas catalíticas de la corriente efluente que contiene una o más olefinas dentro de la zona de separación así como separar partículas catalíticas de finos catalíticos arrastrados en la corriente efluente. Los ciclones son separadores de tamaños de partícula preferidos. Los ciclones retienen generalmente partículas catalíticas pero no retienen finos catalíticos.

Los efectos de la gravedad dentro del recipiente de separación también separarán las partículas catalíticas de la corriente efluente. Otros métodos para separar las partículas catalíticas de la corriente efluente incluyen el uso de placas, cubiertas, codos y similares.

En una realización, la corriente efluente a medida que sale del reactor 22 comprende etileno y propileno, olefinas C4+, metano, parafinas C2+, agua, corriente de alimentación de compuesto oxigenado no reaccionado e hidrocarburos oxigenados. En otra realización, la corriente efluente del reactor comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 70% en peso de agua, preferiblemente, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 70% en peso de agua; más preferiblemente de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso de agua, expresado como porcentaje del peso total de la corriente efluente del reactor. De acuerdo con otro aspecto de la invención, hay finos catalíticos arrastrados en la corriente efluente del reactor. El peso de catalizador en la corriente efluente del reactor, incluyendo finos catalíticos, expresado como un porcentaje del peso de la corriente efluente del reactor más catalizador arrastrado comprende aproximadamente 5% en peso o menos, preferiblemente aproximadamente 2% en peso o menos, más preferiblemente aproximadamente 1% en peso o menos; incluso más preferiblemente aproximadamente 0,5% en peso o menos. En otra realización, el peso del catalizador, incluyendo finos catalíticos, expresado como un porcentaje del peso de la corriente efluente del reactor más catalizador arrastrado comprende de aproximadamente 0,0005% en peso a aproximadamente 0,5% en peso; preferiblemente de aproximadamente 0,0001% en peso a aproximadamente 0,1% en peso.

En otra realización, aproximadamente 10% en peso o menos, preferiblemente aproximadamente 5% en peso o menos, lo más preferiblemente aproximadamente 1% en peso o menos de los finos catalíticos en la corriente efluente del reactor presenta un tamaño de partícula mayor que 40 micrómetros, basado en el peso total de finos catalíticos en la corriente efluente del reactor.

En una realización del sistema de separación, el sistema de separación incluye un recipiente de separación, típicamente una porción inferior del recipiente de separación es una zona de rectificación. En una zona de rectificación la composición catalítica de tamiz molecular de coque se pone en contacto con un gas, preferiblemente uno o una combinación de: vapor, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno o un gas inerte tal como argón, preferiblemente vapor, para recuperar hidrocarburos adsorbidos de la composición catalítica de tamiz molecular de coque que se introduce después en el sistema de regeneración. En otra realización, la zona de rectificación está en un recipiente separado del recipiente de separación y el gas se hace pasar a una velocidad superficial horaria de gas (GHSV, por sus siglas en inglés) de 1 h-1 a aproximadamente 20.000 h-1, basado en el volumen de gas a volumen de composición catalítica de tamiz molecular de coque, preferiblemente a una temperatura elevada de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C, preferiblemente de aproximadamente 350°C a 650°C, sobre la composición catalítica de tamiz molecular de coque.

La temperatura de conversión empleada en el procedimiento de conversión, específicamente dentro del sistema reactor está en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1.000°C, preferiblemente de aproximadamente 250°C a aproximadamente 800°C, más preferiblemente de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C, aún más preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 650°C, incluso aún más preferiblemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 600°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 550°C.

La presión de conversión empleada en el procedimiento de conversión, específicamente dentro del sistema reactor, varía por un amplio intervalo incluyendo presión autógena. La presión de conversión se basa en la presión parcial de compuesto oxigenado en la corriente de alimentación de compuesto oxigenado exclusiva de cualquier diluyente en la misma. Típicamente, la presión de conversión empleada en el procedimiento está en el intervalo de aproximadamente 0,1 kPaa a aproximadamente 5 MPaa, preferiblemente de aproximadamente 5 kPaa a aproximadamente 1 MPaa y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 kPaa a aproximadamente 500 kPaa.

La velocidad espacial horaria ponderada (WHSV, por sus siglas en inglés), particularmente en un procedimiento para convertir una corriente de alimentación de compuesto oxigenado en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular dentro de una zona de reacción, se define como el peso total de la corriente de alimentación de

ES 2 279 228 T3

compuesto oxigenado excluyendo cualquier diluyente en la zona de reacción por hora por peso de tamiz molecular en la composición catalítica de tamiz molecular en la zona de reacción. La WHSV se mantiene a un nivel suficiente para mantener la composición catalítica en un estado fluidizado dentro de un reactor 22.

5 Típicamente, la WHSV oscila de aproximadamente 1 h⁻¹ a aproximadamente 5.000 hr⁻¹, preferiblemente de aproximadamente 2 h⁻¹ a aproximadamente 3.000 h⁻¹, más preferiblemente de aproximadamente 5 h⁻¹ a aproximadamente 1.500 h⁻¹ y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 h⁻¹ a aproximadamente 1.000 h⁻¹. En una realización preferida, la WHSV es mayor que 20 h⁻¹, preferiblemente la WHSV para la conversión de una corriente de alimentación de compuesto oxigenado que contiene metanol y dimetil éter está en el intervalo de aproximadamente
10 20 h⁻¹ a aproximadamente 300 h⁻¹.

La velocidad superficial del gas (SGV, por sus siglas en inglés) de una corriente de alimentación de compuesto oxigenado incluyendo diluyente y productos de reacción dentro del sistema reactor es preferiblemente suficiente para fluidizar la composición catalítica de tamiz molecular dentro de una zona de reacción en el reactor. La SGV en el procedimiento, particularmente dentro del sistema reactor, más particularmente dentro del (de los) reactor(es) ascendente(s),
15 es al menos 0,1 metro por segundo (m/s), preferiblemente mayor que 0,5 m/s, más preferiblemente mayor que 1 m/s, incluso más preferiblemente mayor que 2 m/s, incluso aún más preferiblemente mayor que 3 m/s y lo más preferiblemente mayor que 4 m/s. Véase, por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. Nº de Serie 09/708.753 presentada el 8 de noviembre de 2.000, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

20 En una realización preferida del procedimiento para convertir un compuesto oxigenado en olefina(s) usando una composición catalítica de tamiz molecular de silicoaluminofosfato, el procedimiento funciona a una WHSV de al menos 20 h⁻¹ y una Selectividad de Metano Normalizada de Temperatura Corregida (TCNMS, por sus siglas en inglés) menor que 0,016, preferiblemente menor que o igual a 0,01. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 5.952.538 que se incorpora completamente en la presente memoria por referencia.

Otros procedimientos para convertir un compuesto oxigenado tal como metanol en una o más olefinas usando una composición catalítica de tamiz molecular se describen en la patente internacional PCT WO 01/23500 publicada el 5 de abril de 2.001 (reducción de propano a una exposición de la materia prima catalítica media de al menos 1,0), que
30 se incorpora en la presente memoria por referencia.

El procedimiento para convertir compuestos oxigenados en olefinas con ciertas composiciones catalíticas de tamiz molecular causa que se acumulen depósitos carbonosos o "coque" en el catalizador. Con referencia continuada a la Fig. 2 que describe una realización de la presente invención, el catalizador de tamiz molecular de coque o catalizador de coque se retira de un recipiente de separación del reactor 22, preferiblemente por uno o más ciclones. El catalizador de coque se desplaza por la tubería 23 y se introduce en un regenerador 21. En el regenerador 21, el catalizador de coque se pone en contacto con un medio de regeneración, preferiblemente un gas que contenga oxígeno, en condiciones de regeneración generales de temperatura, presión y tiempo de permanencia.

40 Los ejemplos no limitantes del medio de regeneración incluyen uno o más de: oxígeno, O₃, SO₃, N₂O, NO, NO₂, N₂O₅, aire, aire diluido con nitrógeno o dióxido de carbono, oxígeno y agua (patente de EE.UU. Nº 6.245.703), monóxido de carbono y/o hidrógeno. Las condiciones de regeneración son las capaces de quemar coque de la composición catalítica de coque, preferiblemente a un nivel menor que 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición catalítica de tamiz molecular de coque que entra en el sistema de regeneración. La composición catalítica de
45 tamiz molecular de coque retirada del regenerador forma una composición catalítica de tamiz molecular regenerado.

La temperatura de regeneración está en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 1.500°C, preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1.000°C, más preferiblemente de aproximadamente 450°C a aproximadamente 750°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 550°C a 700°C. La presión de regeneración está en el intervalo de aproximadamente 15 psia (103 kPaa) a aproximadamente 500 psia (3.448 kPaa), preferiblemente de aproximadamente 20 psia (138 kPaa) a aproximadamente 250 psia (1.724 kPaa), más preferiblemente de aproximadamente 25 psia (172 kPaa) a aproximadamente 150 psia (1.034 kPaa) y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 psia (207 kPaa) a aproximadamente 60 psia (414 kPaa).

55 El tiempo de permanencia preferido de un catalizador, incluyendo un catalizador de tamiz molecular, en el regenerador 21 está en el intervalo de aproximadamente un minuto a varias horas, lo más preferiblemente aproximadamente un minuto a 100 minutos y el volumen preferido de oxígeno en el gas está en el intervalo de aproximadamente 0,01 por ciento en moles a aproximadamente 5 por ciento en moles, basado en el volumen total del gas.

60 En una realización, los activadores de regeneración, típicamente compuestos que contienen metal tales como platino, paladio y similares, se añaden al regenerador 21 directa o indirectamente, por ejemplo con catalizador de coque. También, en otra realización, se añade catalizador de tamiz molecular fresco al regenerador que contiene un medio de regeneración de oxígeno y agua, como se describe en la patente de EE.UU. Nº 6.245.703, que se incorpora completamente en la presente memoria por referencia.

65 Con referencia continuada a la Fig. 2, la combustión de catalizador incluyendo partículas catalíticas en el regenerador 21 produce un gas de combustión y catalizador regenerado, incluyendo partículas catalíticas regeneradas y finos catalíticos regenerados. El gas de combustión se define como la salida gaseosa del regenerador 21. El gas de

combustión se separa de las partículas catalíticas regeneradas por un separador de tamaños de partícula tales como un separador ciclónico o ciclón. Los ciclones retienen partículas catalíticas pero permiten que el gas de combustión salga del regenerador 21 por la tubería 50. Adicionalmente, los finos catalíticos regenerados se llevan en el gas de combustión y salen del regenerador 21.

Una vez que el gas de combustión y los finos catalíticos salen del regenerador 21 por la tubería 50, se enfrían opcionalmente en un intercambiador de calor (no mostrado). Los finos catalíticos regenerados se retiran del gas de combustión. En una realización, los finos catalíticos regenerados se retiran en un depurador 52. Un medio depurador, tal como una composición acuosa tal como agua de alimentación para calderas, agua enfriada rápidamente o agua fresca, se alimenta al depurador 52 por la tubería 53. El medio depurador se pone en contacto con los finos catalíticos regenerados en el gas de combustión y se lavan los finos catalíticos regenerados del gas de combustión en una corriente de residuos de destilación del depurador, que se transfiere por la tubería 56. La corriente de residuos de destilación del depurador se puede tratar en un dispositivo de sedimentación de acuerdo con los principios de la presente invención descritos a continuación.

La combustión de coque es una reacción exotérmica y en una realización, la temperatura dentro del sistema de regeneración se controla por diversas técnicas en la materia incluyendo alimentar un gas enfriado al recipiente del regenerador, se hace funcionar en un modo bien discontinuo, continuo o semicontinuo o una combinación de los mismos. Una técnica preferida implica retirar el catalizador regenerado del sistema de regeneración y hacer pasar el catalizador regenerado por un refrigerante catalítico que forme un catalizador regenerado enfriado. El refrigerante catalítico, en una realización, es un intercambiador de calor que está situado bien interna o externamente al sistema de regeneración.

En una realización, el catalizador regenerado por refrigerante se devuelve al regenerador en un ciclo continuo, alternativamente, (véase la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/587.766 presentada el 6 de junio de 2.000) una porción del catalizador regenerado enfriado se devuelve al recipiente regenerador en un ciclo continuo y otra porción del catalizador regenerado enfriado se devuelve al (a los) reactor(es) ascendente(s), directa o indirectamente, o una porción del catalizador regenerado o catalizador regenerado enfriado se pone en contacto con subproductos dentro de la corriente efluente (patente internacional PCT WO 00/49106 publicada el 24 de agosto de 2.000), que se incorporan todas en la presente memoria completamente por referencia. En otra realización, un catalizador regenerado puesto en contacto con un alcohol, preferiblemente: etanol, 1-propanol, 1-butanol o mezcla de los mismos, se introduce en el sistema reactor, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/785.122 presentada el 16 de febrero de 2.001, que se incorpora completamente en la presente memoria por referencia.

Otros métodos para hacer funcionar un sistema de regeneración se describen en la patente de EE.UU. N° 6.290.916 (controlando la humedad), que se incorpora completamente en la presente memoria por referencia.

Las partículas catalíticas regeneradas se retiran del regenerador 21 y se devuelven al reactor 22 por la tubería 25. En otra realización, las partículas catalíticas regeneradas retiradas del sistema de regeneración se devuelven al (a los) reactor(es) ascendente(s) directamente, opcionalmente después de hacerlas pasar por un refrigerador de catalizador. En una realización, un portador, tal como un gas inerte, corriente de alimentación de vapor, vapor o similares, semicontinuamente o continuamente, facilita la introducción del catalizador regenerado al reactor 22 o sistema reactor, preferiblemente a uno o más reactores ascendentes.

En una realización, el nivel óptimo de coque en la composición catalítica en la zona de reacción se mantiene controlando el flujo de catalizador regenerado o catalizador regenerador enfriado del sistema de regeneración al sistema reactor. Hay muchas técnicas para controlar el flujo de un catalizador descritas en Michael Louge, Experimental Techniques, Circulating Fluidized Beds, Grace, Avidan y Knowlton, eds., Blackie, 1.997 (336-337), que se incorpora en la presente memoria por referencia. Esto se refiere como el modo de regeneración completo. En otra realización, el nivel óptimo de coque en el catalizador de tamiz molecular en la zona de reacción se mantiene controlando el caudal del flujo de gas que contiene oxígeno al regenerador. Esto se refiere como el modo de regeneración parcial.

Los niveles de coque o el nivel de depósitos carbonosos en el catalizador, se miden retirando del procedimiento de conversión la composición catalítica en un momento del procedimiento y determinando su contenido en carbono.

En una realización preferida, el catalizador en la zona de reacción contiene en el intervalo de aproximadamente 1 a 50 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a 30 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 de coque o depósito carbonoso, basado en el peso total de la mezcla de catalizador. Véase por ejemplo la patente de EE.UU. N° 6.023.005, que se incorpora en la presente memoria completamente por referencia. Se reconoce que el catalizador en la zona de reacción se prepara de una mezcla de catalizador regenerado y catalizador que presenta niveles variables de depósitos carbonosos. El nivel medido de depósitos carbonosos representa así un promedio de los niveles de una partícula catalítica individual.

Como se indicó anteriormente, la corriente efluente del reactor sale del reactor 22 por separadores de tamaños de partícula y se desplaza por la tubería 24. La corriente efluente del reactor se hace pasar opcionalmente por un sistema 26 intercambiador de calor. De acuerdo con una realización, el sistema 26 intercambiador de calor comprende uno o más intercambiadores de calor, preferiblemente dos a cuatro intercambiadores de calor, lo más preferiblemente dos o

tres intercambiadores de calor. Opcionalmente, el sistema 26 intercambiador de calor enfría la corriente efluente para producir una corriente efluente enfriada. La corriente efluente enfriada se retira del sistema 26 intercambiador de calor por la tubería 28. La corriente efluente del reactor enfriada, se envía a un dispositivo 30 de enfriamiento rápido.

5 *Enfriamiento Rápido, Compresión y Separación de Finos Catalíticos de Enfriamiento Rápido de Productos de Residuos de Destilación Enfriados Rápidamente*

El procedimiento de compuesto oxigenado a olefina forma una cantidad sustancial de agua como subproducto. Además, una cantidad sustancial de catalizadores se llevan en la corriente efluente. Entre otras cosas, se pueden retirar
10 agua y finos catalíticos de la corriente efluente del reactor por un dispositivo 30 de enfriamiento rápido. Un “dispositivo de enfriamiento rápido” es un dispositivo para retirar una porción de la corriente efluente del reactor estableciendo una cantidad suficiente de una fase líquida en contacto con la corriente efluente del reactor que condensa al menos una porción del material en la corriente efluente del reactor. Un ejemplo de un dispositivo de enfriamiento rápido en una corriente de producto de compuesto oxigenado a olefina se encuentra en la patente de EE.UU. N° 6.121.504
15 (enfriamiento rápido de producto, directo). La materia líquida que está en contacto con la corriente efluente del reactor y causa la condensación se denomina un “medio de enfriamiento rápido.”

En un dispositivo 30 de enfriamiento rápido, al menos una porción de la corriente efluente del reactor se condensa rápidamente por contacto con un medio de enfriamiento rápido en el estado líquido (una forma de lo que se denomina típicamente “transferencia de calor por contacto directo”). Cuando se está enfriando rápidamente en un dispositivo 30
20 de enfriamiento rápido, al menos una porción de la corriente efluente del reactor permanece en estado gaseoso. Una porción de la corriente efluente del reactor se condensa para formar una fracción líquida que se retira del dispositivo de enfriamiento rápido como una primera corriente líquida, en una realización. La porción de la corriente efluente del reactor en estado gaseoso se separa de la fracción líquida.

La porción de la corriente efluente del reactor que es gaseosa en condiciones de enfriamiento rápido comprende típicamente: olefinas ligeras, dimetil éter, metano, CO, CO₂, etano, propano y cualquier agua y corriente de alimentación de compuesto oxigenado no reaccionado que no se condensa durante la operación del dispositivo 30 de enfriamiento rápido. Los compuestos en la corriente efluente del reactor, que son líquidos en condiciones de enfriamiento rápido
30 comprenden típicamente agua, una porción de la corriente de alimentación de compuesto oxigenado no reaccionado (típicamente metanol) y una pequeña porción de los subproductos de conversión de compuestos oxigenados, por ej., hidrocarburos pesados (C₅+). Adicionalmente, el medio de enfriamiento rápido se pone en contacto con los finos catalíticos en la corriente efluente del reactor y se lavan los finos catalíticos en la fracción líquida. Así, la fracción líquida contiene finos catalíticos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se emplea una torre de enfriamiento rápido como dispositivo de enfriamiento rápido. En una torre de enfriamiento rápido, la corriente efluente del reactor se pone en contacto íntimamente (es decir, expuesta directamente en un volumen común y no separada por paredes, como se describió anteriormente para un intercambiador de calor) con un medio de enfriamiento rápido en el estado líquido. El medio
40 de enfriamiento rápido se introduce en la torre de enfriamiento rápido a una temperatura que está tanto por debajo de la temperatura de punto de burbujeo media de enfriamiento rápido como de la temperatura de punto de rocío de la corriente efluente a la presión más baja dentro de la torre de enfriamiento rápido. El medio de enfriamiento rápido se introduce en volumen suficiente para causar que la corriente efluente del reactor se mueva rápidamente por debajo de su temperatura de punto de rocío de manera que una porción sustancial de la corriente efluente del reactor condense
45 rápidamente.

En una realización, la temperatura del medio de enfriamiento rápido está por debajo de la temperatura de punto de rocío media de enfriamiento rápido y la temperatura de punto de rocío acuosa de la corriente efluente del reactor a la presión más baja en el dispositivo de enfriamiento rápido y causa que condense una porción sustancial del agua presente en la corriente efluente del reactor. El medio de enfriamiento rápido, de acuerdo con un método de uso, se introduce en el dispositivo de enfriamiento rápido en una posición o posiciones por encima de donde se introduce la corriente efluente del reactor, de manera que el medio de enfriamiento rápido se encontrará dentro de la torre de enfriamiento rápido y se pondrá en contacto con la corriente efluente del reactor a medida que, o incluyendo porciones
50 de ella, las olefinas en estado gaseoso suban por la torre.

La torre de enfriamiento rápido incluye típicamente elementos internos para facilitar el contacto íntimo del medio de enfriamiento rápido con la corriente efluente del reactor o porciones de la misma, incluyendo distribuidores líquidos y dispositivos de contacto tales como tilbes, bandejas o empaquetadura estructurada. El contacto íntimo con un medio de enfriamiento rápido líquido facilita retirar finos catalíticos fuera de la corriente efluente del reactor, en una fase líquida diluida, suelta y lejos de al menos una porción de las olefinas en estado gaseoso. La torre de enfriamiento rápido también incluye normalmente otros elementos, tales como intercambiadores de calor usados para enfriar el medio de enfriamiento rápido que se recircula a la torre de enfriamiento rápido.

En una realización particular, el medio de enfriamiento rápido es agua. En otra realización, el medio de enfriamiento rápido es una porción del agua que se ha recuperado del dispositivo 30 de enfriamiento rápido y enfriado (volviéndola a introducir así en la torre de enfriamiento rápido) y que contiene al menos una porción de los finos catalíticos separados de la corriente efluente gaseosa y se refiere como medio de enfriamiento rápido recuperado. El medio de enfriamiento rápido recuperado se retira por la tubería 29. El medio de enfriamiento rápido recuperado se enfría en
65

ES 2 279 228 T3

el intercambiado 31 de calor y se devuelve al dispositivo 30 de enfriamiento rápido. El medio de enfriamiento rápido adicional se suministra opcionalmente por la tubería 33.

De acuerdo con una realización, el enfriamiento rápido se hace funcionar en condiciones de manera que el gas del procedimiento enfriado que entre en el dispositivo 30 de enfriamiento rápido donde se condensa agua del efluente, neutralice ácidos y se rechacen algunos compuestos oxigenados pesados (aldehídos C2-C4+, cetonas, éteres y alcoholes).

Como se indicó anteriormente, el medio de enfriamiento rápido se suministra por la tubería 33 al dispositivo 30 de enfriamiento rápido. El medio de enfriamiento rápido se pone en contacto con la corriente efluente del reactor y disminuye rápidamente la temperatura de la corriente efluente del reactor por debajo del punto de rocío de la corriente efluente del reactor para condensar la corriente efluente y formar una fracción líquida. La fracción líquida comprende los componentes líquidos en la cola del dispositivo 30 de enfriamiento rápido así como cualquier fino catalítico en la cola del dispositivo de enfriamiento rápido. De acuerdo con una realización, el peso de los finos catalíticos en la fracción líquida es aproximadamente 5% en peso o menos, preferiblemente aproximadamente 2% en peso o menos, más preferiblemente aproximadamente 1% en peso o menos, basado en el peso total de la fracción líquida. De acuerdo con una realización, el peso de los finos catalíticos en la fracción líquida es aproximadamente 10 ppm o mayor, basado en el peso total de la fracción líquida.

Con referencia a la Fig. 2, la fracción líquida se retira del dispositivo 30 de enfriamiento rápido por la tubería 34 para formar una primera corriente líquida. La primera corriente líquida se transporta por la tubería 34 a un tanque 36 de sedimentación. Un tanque de sedimentación es un dispositivo de separación. Un dispositivo de separación es cualquier dispositivo que separa sólidos de líquido por la densidad relativa del sólido y el líquido. Los ejemplos de dispositivos de separación incluyen dispositivos de sedimentación y separadores de centrífuga tales como una centrifugadora. Un dispositivo de separación es un dispositivo de sedimentación. Un dispositivo de sedimentación se define como un dispositivo que separa material en forma de partículas sólidas de líquido usando fuerza gravitacional. De acuerdo con una realización, el dispositivo de sedimentación selecciona el grupo que consiste en: clarificantes, tanques de sedimentación y piscinas de sedimentación. Como se indica, la primera corriente líquida se transporta a un tanque 36 de sedimentación. En otra realización, los finos catalíticos regenerados y el medio depurador del depurador 52 se transportan por la tubería 56 al tanque 36 de sedimentación. Alternativamente, los finos catalíticos regenerados y el medio depurador se combinan con la tubería 34. Cuando los finos catalíticos regenerados y el medio depurador se combinan con la primera corriente líquida bien en la tubería 34 o en el dispositivo 36 de sedimentación, la corriente combinada se refiere como la primera corriente líquida.

Los finos catalíticos se separan de la primera corriente líquida por sedimentación de los finos catalíticos en la cola del tanque 36 de sedimentación que forma finos catalíticos concentrados y una primera alícuota líquida. La primera alícuota líquida es la fracción líquida que resulta de la sedimentación de los finos catalíticos en el tanque 36 de sedimentación. Los finos catalíticos concentrados se retiran por la tubería 40.

Para ayudar en la eliminación eficaz de los finos catalíticos de la primera corriente líquida, se añade un floculante por la tubería 38. Se define floculante como material añadido a una mezcla de líquido y sólidos, que exalta las diferencias de densidad entre el sólido y el líquido y mejoran por lo tanto el procedimiento de sedimentación. El floculante exalta la sedimentación de los finos catalíticos en la cola del tanque 36 de sedimentación. De acuerdo con una realización, el tiempo que lleva la separación eficaz con el floculante es aproximadamente 2,5 horas o menos, preferiblemente aproximadamente 2,0 horas o menos, más preferiblemente aproximadamente 1,5 horas o menos, lo más preferiblemente aproximadamente 1,0 hora o menos. La separación eficaz como se usa en la presente memoria se refiere a la separación de una porción líquida de una porción sólida en una mezcla de líquido/sólido. La separación eficaz tiene lugar cuando se aísla una porción líquida de la mezcla sólido/líquido que contiene aproximadamente 1% en peso o menos de los sólidos que estaban presentes en la mezcla sólido/líquido.

De acuerdo con una realización, la primera alícuota líquida presenta una concentración de finos catalíticos que es menor que la concentración de finos catalíticos en la primera corriente líquida debido a la sedimentación. En una realización el floculante es un polímero catiónico. Preferiblemente, el floculante es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en: poliacrilamidas, cloruro de dialil dimetilamonio, epiclorohidrinamina y dicandiamidoformaldehído.

De acuerdo con una realización, la relación del peso de los finos catalíticos al peso del floculante es menor que la cantidad a que el floculante dado da como resultado sobredosificación. La sobredosificación tiene lugar cuando se añade más floculante del que se requiere para sedimentar las partículas sólidas. La sobredosificación se mide con frecuencia por la presencia de floculante en el sedimento activado o la corriente de agua.

La primera alícuota líquida se retira del dispositivo de sedimentación para formar una segunda corriente líquida. De acuerdo con una realización, el nivel de finos catalíticos en la segunda corriente líquida es significativamente menor que la primera corriente líquida. En otra realización, el nivel de finos catalíticos en la segunda alícuota líquida es sustancialmente menor que el nivel de finos catalíticos en la primera alícuota líquida. De acuerdo con otra realización, la segunda corriente líquida está sustancialmente libre de finos catalíticos. De acuerdo con otra realización, se clarifica la segunda corriente líquida.

En una realización, la segunda corriente líquida se transporta a la piscina 44 de sedimentación por la tubería 42. Los finos catalíticos se separan de la segunda corriente líquida, depositándose los finos catalíticos en la cola de la piscina 44 de sedimentación que forma finos catalíticos concentrados y una segunda alícuota líquida. La segunda alícuota líquida es la fracción líquida que resulta de la sedimentación de los finos catalíticos en la piscina 44 de sedimentación.

Para ayudar en la eliminación eficaz de finos catalíticos de la segunda corriente líquida, se añade un floculante por la tubería 46. El floculante exalta la sedimentación de los finos catalíticos en la cola de la piscina de sedimentación. De acuerdo con una realización, el tiempo que lleva la separación eficaz con el floculante es aproximadamente 2,5 horas o menos, preferiblemente aproximadamente 2,0 horas o menos, más preferiblemente aproximadamente 1,5 horas o menos, lo más preferiblemente aproximadamente 1,0 hora o menos. En una realización el floculante es un polímero catiónico. Preferiblemente, el floculante es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en: poliacrilamidas, cloruro de dialil dimetilamonio, epíclorohidrinamina y dicandiamidoformaldehído.

La segunda alícuota líquida presenta una concentración de finos catalíticos que es menor que la concentración de finos catalíticos en la segunda corriente líquida debido a la sedimentación. La segunda alícuota líquida se retira del dispositivo de sedimentación para formar una tercera corriente líquida. De acuerdo con una realización, se clarifica la tercera corriente líquida. La tercera corriente líquida fluye por la tubería 48 donde el agua se trata además para su reutilización o liberación segura al medio ambiente.

Como se describió previamente la corriente efluente del reactor se enfría rápidamente para retirar finos catalíticos y agua en la corriente efluente del reactor y produce una corriente efluente enfriada rápidamente. La corriente efluente enfriada rápidamente se trata además por lavado para retirar gases ácidos y alternativamente otros compuestos oxigenados y secado para retirar agua, como se describe a continuación.

Lavado y Secado de Producto

Un lavado de gas ácido se usa para retirar gas ácido de la corriente efluente enfriada rápidamente en la primera fracción poniendo en contacto la primera fracción con un gas ácido absorbente o adsorbente de acuerdo con una realización. Los ejemplos de dichos absorbentes o adsorbentes incluyen: aminas, carbonato de potasio, cáustico, alúmina, tamices moleculares y membranas, particularmente membranas formadas de polisulfona; poliimida, poliamida, polímero vítreo y acetato de celulosa. Se prefieren las disoluciones que contienen aminas y compuestos cáusticos, siendo más preferidos compuestos cáusticos.

Las disoluciones acuosas de amina que son útiles en una realización de esta invención, contienen cualquier compuesto o compuestos de amina adecuado(s) para absorción de gas ácido. Los ejemplos incluyen: alcanolaminas, tales como: trietanolamina (TEA); metildietanolamina (MDEA); dietanolamina (DEA); monoetanolamina (MEA); diisopropanolamina (DIPA) e hidroxiaminoetil éter (DGA). Las concentraciones eficaces pueden oscilar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 moles de amina por litro de disolución acuosa.

Se puede añadir piperazina y/o monometiletanolamina (MMEA) a disoluciones acuosas de amina para exaltar sus capacidades de absorción. Estos aditivos están incluidos en la disolución acuosa a una concentración de aproximadamente 0,04 a aproximadamente 2 moles por litro de disolución acuosa en una realización de la invención.

Los compuestos cáusticos, que se pueden usar en esta invención, son compuestos alcalinos, que son eficaces en la eliminación de gas ácido de una corriente olefínica. Los ejemplos no limitantes de dichos compuestos alcalinos incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Siguiendo al tratamiento de gas ácido, es deseable retirar adicionalmente material arrastrado en la corriente efluente enfriada rápidamente usando un lavado con agua. Se puede usar equipo convencional. Es deseable, sin embargo, retirar además agua adicional de las corrientes efluentes enfriadas rápidamente.

Esta invención incluye además una realización de secado opcional. En esta realización, se puede usar un sistema de secado sólido o líquido para retirar agua y/o hidrocarburo oxigenado adicional de la corriente efluente enfriada rápidamente.

En el sistema de secado sólido, la corriente efluente enfriada rápidamente que se ha tratado opcionalmente con gas ácido y lavado con agua, se pone en contacto con un adsorbente sólido para retirar además agua e hidrocarburo oxigenado a niveles muy bajos. Típicamente, el procedimiento de adsorción se lleva a cabo en uno o más lechos fijos que contenga(n) un adsorbente sólido adecuado.

La adsorción es útil para retirar agua e hidrocarburos oxigenados a concentraciones muy bajas y para retirar hidrocarburos oxigenados que no se pueden retirar normalmente usando otros sistemas de tratamiento. Preferiblemente, un sistema adsorbente usado como parte de esta invención presenta múltiples lechos adsorbentes. Los lechos múltiples permiten la separación continua sin la necesidad de parar el procedimiento para regenerar el adsorbente sólido. Por medio de ejemplo y no por limitación, un sistema de tres lechos presenta típicamente un lecho que está on-line, un lecho regenerado off-line y un tercer lecho en posición de espera.

El sólido o los sólidos adsorbente(s) específico(s) usado(s) en los lechos adsorbentes depende(n) de los tipos de contaminantes que se estén retirando. Los ejemplos no limitantes de adsorbentes sólidos para retirar agua y diversos compuestos orgánicos polares, tales como hidrocarburos oxigenados y líquidos absorbentes, incluyen: alúminas, sílice, tamices moleculares 3A, tamices moleculares 4A y aluminosilicatos. Los lechos que contienen mezclas de estos tamices o múltiples lechos con diferentes sólidos adsorbentes se usan para retirar agua, así como una variedad de hidrocarburos oxigenados en una realización.

En una realización de esta invención, uno o más lechos de adsorción se disponen en serie o en paralelo. En un ejemplo de una disposición en serie, se usa un primer lecho para retirar las moléculas más pequeñas y las más polares, que son las más fáciles de retirar. Los lechos posteriores para retirar especies oxigenadas menos polares, más grandes, están después en serie. Como ejemplo específico de un tipo de disposición, el agua se retira primero selectivamente usando un tamiz molecular 3A. Este lecho está seguido después por uno o más lechos que contienen uno o más adsorbentes menos selectivos tales como un tamiz molecular de poro mayor, por ej., 13X y/o una alúmina activa de alta superficie tal como Selexorb CD (nombre comercial Alcoa).

En otra realización, el primer lecho es un tamiz molecular 3.6A capaz de retirar selectivamente tanto agua como metanol. Este lecho puede estar seguido después por uno o más lechos 13X o de alúmina activa, como se describió anteriormente.

Los lechos adsorbentes se pueden hacer funcionar a temperatura normal o a temperatura elevada como se requiera y con flujo bien ascendente o descendente. La regeneración de los materiales adsorbentes se puede llevar a cabo por métodos convencionales incluyendo el tratamiento con una corriente de un gas inerte seco tal como nitrógeno a temperatura elevada.

En el sistema de secado líquido, se usa un absorbente de agua para retirar agua de la corriente efluente enfriada rápidamente. El absorbente de agua puede ser cualquier líquido eficaz en la eliminación de agua de una corriente olefínica. Preferiblemente, el absorbente de agua es un poliol o un alcohol, tal como etanol o metanol.

Preferiblemente la olefina de los lechos de adsorción contiene menos de aproximadamente 100 ppm en peso de agua, más preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm en peso y lo más preferiblemente menos de 1 ppm en peso. Preferiblemente menos de aproximadamente 10 ppm en peso de dimetil éter está presente en la corriente que abandona los lechos de adsorción, más preferiblemente menos de aproximadamente 5 ppm en peso y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1 ppm en peso. La etapa de lavado de ácido y secado produce una corriente olefínica seca.

Recuperación de Producto

La corriente olefínica seca o la corriente de producto olefínico se trata además para aislar y purificar componentes en la corriente efluente, particularmente, etileno y propileno. Hay muchos sistemas, técnicas y secuencias de recuperación, bien conocidos, que son útiles en la separación de olefina(s) y purificación de olefina(s) en la corriente efluente seca. Los sistemas de recuperación comprenden generalmente una o más o una combinación de diversas torres, columnas, separadores o trenes de separación, fraccionamiento y/o destilación, sistemas de reacción y otro equipo asociado por ejemplo diversos condensadores, intercambiadores de calor, sistemas de refrigeración o trenes de enfriamiento, compresores, tambores o crisoles deshidratadores de petróleo, bombas y similares.

Los ejemplos no limitantes de equipo usado en un sistema de recuperación incluyen uno o más de: un desmetanizador, preferiblemente un desmetanizador de alta temperatura, un desetanizador, un despropanizador, una torre de lavado referida con frecuencia como una torre de lavado cáustica, absorbedores, adsorbedores, membranas, separador de etileno (C2), separador de propileno (C3), separador de buteno (C4) y similares.

Diversos sistemas de recuperación útiles para recuperar predominantemente olefina(s), preferiblemente olefina(s) principal(es) o ligera(s) tales como: etileno, propileno y/o buteno, se describen en la patente de EE.UU. N° 5.960.643 (corriente rica en etileno secundaria), las patentes de EE.UU. Nos. 5.019.143, 5.452.581 y 5.082.481 (separaciones de membrana), la patente de EE.UU. 5.672.197 (adsorbentes dependientes de la presión), la patente de EE.UU. N° 6.069.288 (eliminación de hidrógeno), la patente de EE.UU. N° 5.904.880 (metanol recuperado a hidrógeno y dióxido de carbono en una etapa), la patente de EE.UU. N° 5.927.063 (metanol recuperado en planta de energía por turbina de gas) y la patente de EE.UU. N° 6.121.504 (enfriamiento rápido directo de producto), la patente de EE.UU. N° 6.121.503 (olefinas de alta pureza sin superfraccionamiento) y la patente de EE.UU. N° 6.293.998 (adsorción por variación de presión), que se incorporan todas completamente en la presente memoria por referencia.

Acompañando generalmente a la mayoría de los sistemas de recuperación está la producción, generación o acumulación de productos adicionales, subproductos y/o contaminantes junto con los productos principales preferidos. Los productos principales preferidos, las olefinas ligeras, tales como etileno y propileno, se purifican típicamente para su uso en procedimientos de fabricación de derivados tales como procedimientos de polimerización. Por lo tanto, en la realización más preferida del sistema de recuperación, el sistema de recuperación también incluye un sistema de purificación. Por ejemplo, la(s) olefina(s) ligera(s) producida(s) particularmente en un procedimiento de compuesto oxigenado a olefina se hace(n) pasar por un sistema de purificación que retire niveles bajos de subproductos o contaminantes.

Los ejemplos no limitantes de contaminantes y subproductos incluyen generalmente compuestos polares tales como: agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, óxido de carbono, amoníaco y otros compuestos de nitrógeno, arsina, fosfina y cloruros. Otros contaminantes o subproductos incluyen hidrógeno e hidrocarburos tales como: acetileno, metilacetileno, propadieno, butadieno y butino.

Otros sistemas de recuperación que incluyen sistemas de purificación, por ejemplo para la purificación de olefina(s), se describen en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Edición, Volumen 9, John Wiley & Sons, 1.996, páginas 249-271 y 894-899, que se incorpora en la presente memoria por referencia. También se describen sistemas de purificación en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 6.271.428 (purificación de una corriente hidrocarbonada diolefínica), la patente de EE.UU. N° 6.293.999 (que separa propileno de propano) y la solicitud de patente de EE.UU. N° 09/689.363 presentada el 20 de octubre de 2.000 (corriente de purga usando catalizador de hidratación), que se incorpora en la presente memoria por referencia.

Típicamente, en la conversión de uno o más compuestos oxigenados en olefina(s) con 2 ó 3 átomos de carbono, se forma o produce una cantidad de hidrocarburos, particularmente olefina(s), especialmente olefina(s) con 4 o más átomos de carbono y otros subproductos. Incluidos en los sistemas de recuperación de la invención están sistemas de reacción para convertir los productos contenidos dentro de la corriente efluente retirada del reactor o convirtiendo los productos producidos como resultado del sistema de recuperación utilizado.

En una realización, la corriente de producto olefínico se hace pasar por un sistema de recuperación que produce una o más corrientes que contienen hidrocarburo, en particular, una corriente que contiene hidrocarburo de tres o más átomos de carbono (C3+). En esta realización, la corriente que contiene hidrocarburo C3+ se hace pasar por una primera zona de fraccionamiento que produce un hidrocarburo C3 bruto y una corriente que contiene hidrocarburo C4+, la corriente que contiene hidrocarburo C4+ se hace pasar por una segunda zona de fraccionamiento que produce un hidrocarburo C4 bruto y una corriente que contiene hidrocarburo C5+. Los hidrocarburos de cuatro o más carbonos incluyen butenos tales como buteno-1 y buteno-2, butadienos, butanos saturados e isobutanos.

La corriente efluente retirada de un procedimiento de conversión, en particular un procedimiento de compuesto oxigenado a olefina, tiene típicamente una cantidad minoritaria de hidrocarburos con 4 o más átomos de carbono. La cantidad de hidrocarburos con 4 o más átomos de carbono está típicamente en una cantidad menor que 30 por ciento en peso, preferiblemente menor que 25 por ciento en peso, más preferiblemente menor que 20 por ciento en peso y lo más preferiblemente menor que 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la corriente efluente retirada de un procedimiento de compuesto oxigenado a olefina, excluyendo el agua. En particular con un procedimiento de conversión de compuestos oxigenados en olefina(s) utilizando una composición catalítica de tamiz molecular la corriente efluente resultante comprende típicamente una mayoría de etileno y/o propileno y una cantidad minoritaria de productos de cuatro carbonos y mayor número de carbonos y otros subproductos, excluyendo el agua.

La(s) olefina(s) ligera(s) preferida(s) producida(s) por uno cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, preferiblemente procedimientos de conversión, son productos olefínicos principales de alta pureza que contienen una olefina CX, en la que x es un número de 2 a 4, en una cantidad mayor que 80% en peso, preferiblemente mayor que 90% en peso, más preferiblemente mayor que 95% en peso y lo más preferiblemente no menor que aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total de la olefina. La pureza de las olefinas es preferiblemente de un grado que hace el uso de las olefinas aceptable para una o más aplicaciones discutidas a continuación.

45 *Uso de Producto Olefínico*

Los sistemas de reacción bien conocidos, adecuados, que siguen al sistema de recuperación principalmente toman productos de valor inferior y los convierten en productos de valor superior. Por ejemplo, los hidrocarburos C4, buteno-1 y buteno-2, se usan para preparar alcoholes con 8 a 13 átomos de carbono y otros compuestos químicos específicos, el isobutileno se usa para preparar un aditivo de gasolina, metil terc-butil éter, butadieno en una unidad de hidrogenación selectiva se convierte en buteno-1 y buteno-2 y el butano es útil como fuel.

Los ejemplos no limitantes de sistemas de reacción que toman productos de valor inferior y los convierten en productos de valor superior incluyen la patente de EE.UU. N° 5.955.640 (convertir un producto de cuatro carbonos en buteno-1), la patente de EE.UU. N° 4.774.375 (isobutano y buteno-2 alquilado a una gasolina alquilada), la patente de EE.UU. N° 6.049.017 (dimerización de n-butileno), las patentes de EE.UU. Nos. 4.287.369 y 5.763.678 (carbonilación o hidroformulación de olefinas superiores con dióxido de carbono e hidrógeno preparando compuestos carbonílicos), la patente de EE.UU. N° 4.542.252 (procedimiento adiabático multietapa), la patente de EE.UU. N° 5.634.354 (recuperación de olefina-hidrógeno) y Cosyns, J. *et al.*, Process for Upgrading C3, C4 and C5 Olefinic Streams, Pet. & Coal, Vol. 37, N° 4 (1.995) (dimerización u oligomerización de propileno, butileno y pentileno), que se incorporan todas completamente en la presente memoria por referencia.

Otros usos para uno o más productos olefínicos se describen en la patente de EE.UU. N° 6.121.503 (tratamiento de plástico con un producto olefínico con una relación parafina a olefina en peso menor que o igual a 0,05), la patente de EE.UU. N° 6.187.983 (energía electromagnética para sistema de reacción), la patente internacional PCT WO 99/18055 publicada el 15 de abril de 1.999 (hidrocarburo pesado en corriente de efluente alimentada a otro reactor) la patente internacional PCT WO 01/60770 publicada el 23 de agosto de 2.001 y la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/627.634 presentada el 28 de julio de 2.000 (alta presión), la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/507.838

presentada el 22 de febrero de 2.000 (inyección de materia prima por etapas) y la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/785.409 presentada el 16 de febrero de 2.001 (alimentación conjunta de acetona), que se incorporan todas en la presente memoria completamente por referencia.

- 5 En otra realización, la(s) olefina(s) producida(s) se dirige(n) a, en una realización, uno o más procedimientos de polimerización para producir diversas poliolefinas. (Véase por ejemplo la solicitud de patente de EE.UU. N° de Serie 09/615.376 presentada el 13 de julio de 2.000 que se incorpora en la presente memoria completamente por referencia).

Los procedimientos de polimerización incluyen: disolución, fase gas, fase en suspensión y un procedimiento de
 10 alta presión o una combinación de los mismos. Se prefiere particularmente una polimerización en fase gaseosa o una en fase suspensión de una o más olefinas al menos una de las cuales sea etileno o propileno. Los procedimientos de polimerización incluyen los ejemplos no limitantes descritos en lo siguiente: las patentes de EE.UU. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.627.242, 5.665.818, 5.677.375, 5.668.228, 5.712.352 y 5.763.543 y la patente europea EP-A- 0 794 200, la patente
 15 europea EP-A- 0 802 202, la patente europea EP-A2- 0 891 990 y la patente europea EP-B- 0 634 421 describen procedimientos de polimerización en fase gaseosa; las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179 y 4.613.484, 6.204.344, 6.239.235 y 6.281.300 describen procedimientos de polimerización en fase suspensión; las patentes de EE.UU. Nos. 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998 y 5.589.555 describen procedimientos de polimerización en fase disolución y las patentes de EE.UU. Nos. 3.917.577, 4.175.169, 4.935.397 y 6.127.497 describen procedimientos de polimerización de
 20 alta presión; todas las cuales se incorporan completamente en la presente memoria por referencia.

Estos procedimientos de polimerización utilizan un catalizador de polimerización que puede incluir uno cualquiera o una combinación de los catalizadores de tamiz molecular discutidos anteriormente, sin embargo, los catalizadores de polimerización preferidos son los catalizadores de polimerización de Ziegler-Natta, de tipo Phillips, de metaloceno,
 25 de tipo metaloceno y avanzados y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de polimerización se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3.258.455, 3.305.538, 3.364.190, 3.645.992, 4.076.698, 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.659.685, 4.721.763, 4.879.359, 4.960.741, 4.302.565, 4.302.566, 4.302.565, 4.302.566, 4.124.532, 4.302.565, 5.763.723, 4.871.705, 5.120.867, 5.324.800, 5.347.025, 5.384.299, 5.391.790, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634,
 30 5.710.297, 5.714.427, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 y 5.770.664, 5.527.752, 5.747.406, 5.851.945 y 5.852.146, todas las que se incorporan en la presente memoria completamente por referencia.

En una realización preferida, la presente invención comprende un procedimiento de polimerización de una o más olefinas en presencia de un sistema catalítico de polimerización en un reactor de polimerización para producir uno o
 35 más productos poliméricos, en el que una o más olefinas ha(n) sido preparada(s) convirtiendo un alcohol, particularmente metanol, usando una composición catalítica de tamiz molecular de zeolita o de tipo zeolita. El procedimiento de polimerización preferido es un procedimiento de polimerización en fase gaseosa y al menos una de las olefinas es bien etileno o propileno y preferiblemente el sistema catalítico de polimerización es un sistema catalítico de metaloceno soportado. En esta realización, el sistema catalítico de metaloceno soportado comprende un soporte, un compuesto
 40 de metaloceno o de tipo metaloceno y un activador, preferiblemente el activador es un anión de no coordinación o alumoxano o combinación de los mismos y lo más preferiblemente el activador es alumoxano.

Las condiciones de polimerización varían dependiendo del procedimiento de polimerización, el sistema catalítico de polimerización y la poliolefina producida. Las condiciones típicas de presión de polimerización varían de aproximadamente 100 psig (690 kPag) a mayor que aproximadamente 1.000 psig (3.448 kPag), preferiblemente en el intervalo
 45 de aproximadamente 200 psig (1.379 kPag) a aproximadamente 500 psig (3.448 kPag) y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 250 psig (1.724 kPag) a aproximadamente 350 psig (2.414 kPag). Las condiciones típicas de temperatura de polimerización varían de aproximadamente 0°C a aproximadamente 500°C, preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 350°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 60°C a 250°C y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 150°C. En el procedimiento de polimerización preferido la cantidad de polímero que se produce por hora es mayor que 25.000 lbs/h (11.300 Kg/h), preferiblemente mayor que 35.000 lbs/h (15.900 Kg/h), más preferiblemente mayor que 50.000 lbs/h (22.700 Kg/h) y lo más preferiblemente mayor que 75.000 lbs/h (29.000 Kg/h).

55 Los polímeros producidos por los procedimientos de polimerización descritos anteriormente incluyen: polietileno de baja densidad lineal, elastómeros, plastómeros, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, copolímeros de polipropileno y polipropileno. Los polímeros a base de propileno producidos por los procedimientos de polimerización incluyen: polipropileno atáctico, polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico y copolímeros aleatorios, de bloque o de impacto, de propileno.

60 Los polímeros a base de etileno típicos tienen una densidad en el intervalo de 0,86 g/cc a 0,97 g/cc, un peso molecular medio ponderal a un peso molecular medio numérico (Mp/Mn) mayor que 1,5 a aproximadamente 10, cuando se mide por cromatografía de permeación en gel, un índice de fusión (I2) cuando se mide por ASTM-D-1238-E en el intervalo de 0,01 dg/min a 1.000 dg/min, una relación de índice de fusión (I21/I2) (I21 se mide por ASTM-D-1238-F) de 10 a menor que 25, alternativamente una I21/I2 de mayor que 25, más preferiblemente mayor que 40.

Los polímeros producidos por el procedimiento de polimerización son útiles en operaciones de formación tales como extrusión y coextrusión de películas, láminas y fibras así como: moldeo por soplado, moldeo por inyección y

ES 2 279 228 T3

moldeo de rotación; las películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por coextrusión o por laminación útiles como: hoja retráctil, película adherente, película elástica, películas de cierre, películas orientadas, envases de tentempiés, bolsas de servicio pesado, sacos de productos alimenticios, envases de alimentos cocidos y congelados, envases sanitarios, revestimientos industriales, membranas, etc. en aplicaciones de contacto con alimentos y de no
5 contacto con alimentos; las fibras incluyen hilado de fundido, hilado en disolución y operaciones de fibra soplada fundida para su uso en forma de tejido o no tejido para preparar: filtros, tejidos para pañales, prendas sanitarias, geotextiles, etc; los artículos extruidos incluyen tubos sanitarios, cables y recubrimientos de cables, geomembranas y revestimientos de piscinas y los artículos moldeados incluyen construcciones únicas y multicapa en forma de botellas, recipientes, artículos huecos grandes, envases de alimentos rígidos y juguetes, etc.

10 Además de las poliolefinas, se forman otros numerosos productos derivados de olefinas a partir de la(s) olefi-
na(s) recuperada(s) de uno cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, en particular los procedimientos de conversión, más en particular los procedimientos GTO o los procedimientos MTO. Estos incluyen, pero no están
15 limitados a, aldehídos, alcoholes, ácido acético, alfaolefinas lineales, acetato de vinilo, dicloruro de etileno y cloruro de vinilo, etilbenceno, óxido de etileno, cumeno, alcohol isopropílico, acroleína, cloruro de alilo, óxido de propileno, ácido acrílico, cauchos de etileno y propileno y acrilonitrilo y trímeros y dímeros de etileno, propileno o butilenos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para disponer finos catalíticos producidos en un reactor de compuesto oxigenado a olefinas, comprendiendo el procedimiento la etapas de:
- (a) proporcionar una corriente efluente del reactor con uno o más productos olefínicos, siendo arrastrada la corriente efluente del reactor con finos catalíticos;
 - (b) enfriar rápidamente la corriente efluente del reactor para producir una fracción líquida y una corriente efluente enfriada rápidamente, comprendiendo la fracción líquida los finos catalíticos y comprendiendo la corriente efluente enfriada rápidamente uno o más productos olefínicos;
 - (c) transportar la fracción líquida a un dispositivo de separación;
 - (d) añadir un floculante a la fracción líquida y
 - (e) separar los finos catalíticos y el floculante de la fracción líquida.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que 10% en peso o menos de los finos catalíticos presenta un tamaño de partícula mayor que 40 micrómetros, basado en el peso total de finos catalíticos en la corriente efluente del reactor.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la etapa de (e) separación lleva 2,5 horas o menos para la separación eficaz de finos catalíticos y floculante de la fracción líquida.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso de finos catalíticos expresado como porcentaje del peso total de la fracción líquida es 10% en peso o menos.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto oxigenado es de un procedimiento para convertir una fuente que contiene metano en un compuesto oxigenado.
6. Un procedimiento para preparar un producto polimérico que comprende:
- (a) obtener uno o más productos olefínicos del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes;
 - (b) polimerizar uno o más productos olefínicos para producir uno o más productos poliméricos.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el dispositivo de separación es una centrifugadora.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el dispositivo de separación es un dispositivo de sedimentación y está colocado en una instalación de tratamiento de aguas residuales.
9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el dispositivo de separación es un dispositivo de sedimentación seleccionado del grupo que consiste en: clarificantes, tanques de sedimentación y piscinas de sedimentación.
10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que 5% en peso o menos de los finos catalíticos en la corriente efluente del reactor presenta un tamaño de partícula mayor que 40 micrómetros, basado en el peso total de finos catalíticos en la corriente efluente del reactor.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que 1% en peso o menos de los finos catalíticos en la corriente efluente del reactor presenta un tamaño de partícula mayor que 40 micrómetros, basado en el peso total de finos catalíticos en la corriente efluente del reactor.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el floculante es un polímero catiónico.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el floculante es un polímero catiónico seleccionado del grupo que consiste en: poliacrilamidas, cloruro de dialil dimetilamonio, epíclorohidrinamina y dicandiamidoformaldehído.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso de los finos catalíticos en la fracción líquida es 5% en peso o menos, basado en el peso total de la fracción líquida.
15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que el peso de los finos catalíticos en la fracción líquida es 2% en peso o menos, basado en el peso total de la fracción líquida.

ES 2 279 228 T3

16. El procedimiento según la reivindicación 15, en el que el peso de los finos catalíticos en la fracción líquida es 1% en peso o menos, basado en el peso total de la fracción líquida.

5 17. El procedimiento según la reivindicación 16, en el que el peso de finos catalíticos en la fracción líquida es 10 ppm o mayor, basado en el peso total de la fracción líquida.

10 18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación del peso de los finos catalíticos al peso del floculante es menor que la cantidad a la que el floculante dado da como resultado sobredosificación.

19. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que el tiempo que lleva la separación eficaz con el floculante es 2 horas o menos.

15 20. El procedimiento según la reivindicación 19, en el que el tiempo que lleva la separación eficaz con el floculante es 1,5 horas o menos.

21. El procedimiento según la reivindicación 20, en el que el tiempo que lleva la separación eficaz con el floculante es 1 hora o menos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

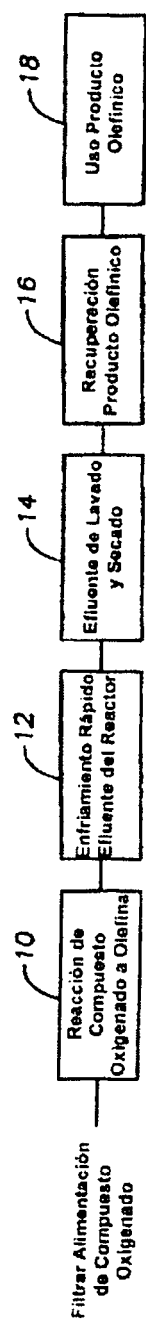


Fig. 1

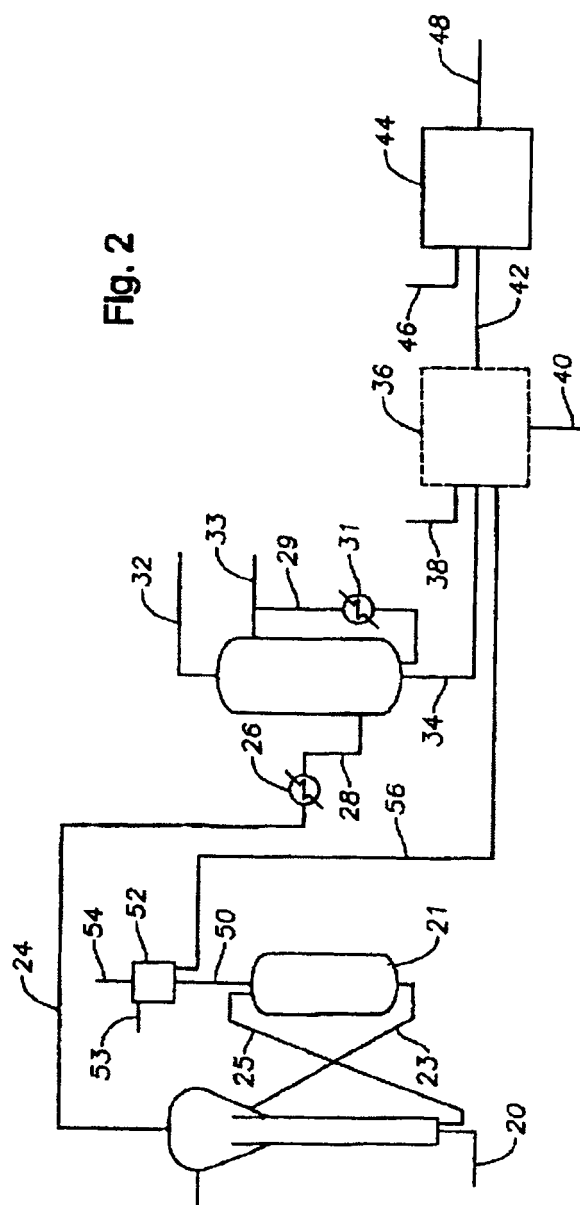


Fig. 2