



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 488**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02782482 .0**

86 Fecha de presentación : **21.05.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1421044**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54

Título: **Inhibición de la formación de coque en un catalizador en la fabricación de una olefina.**

30

Prioridad: **02.07.2001 US 302462 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73

Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-2101, US

72

Inventor/es: **Vaughn, Stephen, N. y**
Williams, Bryce, A.

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

Inhibición de la formación de coque en un catalizador en la fabricación de una olefina.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a inhibir la formación de coque en el catalizador en la elaboración de una olefina. En particular, la presente invención se refiere a inhibir la formación de coque en un catalizador de tamiz molecular de silicoaluminofosfato en la elaboración de etileno y/o propileno.

10 **Antecedentes de la invención**

La demanda de poliolefinas, por ejemplo, polietileno y polipropileno, ha estado aumentando constantemente. Se prevé que la demanda creciente de poliolefinas sobrepasará la disponibilidad de las materias primas, por ejemplo, etileno y propileno, a partir de las cuales se fabrican las poliolefinas.

Las olefinas que se usan para fabricar poliolefinas se han producido tradicionalmente a partir de materiales base de petróleo por craqueo catalítico o por vapor del petróleo. Sin embargo, el coste del craqueo del petróleo se ha incrementado constantemente, haciendo que sea importante encontrar fuentes de materiales base alternativas para olefinas.

Los oxigenados son una materia prima alternativa prometedora para fabricar olefinas. Materiales base de oxigenados particularmente prometedores son los alcoholes, tales como metanol y etanol, dimetil éter, metil etil éter, dietil éter, carbonato de dimetilo, y formiato de metilo. Muchos de estos oxigenados se pueden producir por fermentación, o a partir de gas de síntesis derivado de gas natural, líquidos del petróleo, materiales carbonosos tales como carbón mineral, plásticos reciclados, residuos municipales, o cualquier material orgánico apropiado. Debido a la amplia variedad de fuentes, los oxigenados prometen ser una fuente económica para la producción de olefinas.

Un modo en el cual se pueden elaborar las olefinas a partir de la materia prima de oxigenados alternativos es por conversión catalítica. En la patente de EE.UU. número 4.499.327, por ejemplo, se describe un procedimiento catalítico para transformar metanol en olefinas. El catalizador usado en ese procedimiento contiene un tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

Por supuesto, es sumamente deseable transformar tanto materia prima de oxigenado como sea posible en tanto producto olefina como sea posible. Se han sugerido diversos métodos para hacer eso. Por ejemplo, la patente de EE.UU. número 4.677.242 describe un método para aumentar la cantidad de etileno y propileno producido a partir de la transformación catalítica de metanol añadiendo un diluyente aromático al metanol. El catalizador que se usa en el procedimiento contiene un tamiz molecular de silicoaluminofosfato. El uso del diluyente se considera que da lugar a una cantidad mayor de producto etileno.

La patente de EE.UU. número 4.499.314 describe también un procedimiento catalítico para transformar metanol en etileno y para-xileno. El catalizador que se usa es ZSM-5. Se han usado promotores para promover la formación de productos aromáticos o productos olefinas. Benceno, tolueno y para-xileno son los promotores aromáticos preferidos. Etileno, propileno y butenos son los promotores de olefina preferidos.

Song *et al.*, "Supramolecular Origins of Product Selectivity for Methanol-to Olefin Catalysis on HSAPO-34," *J Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, pp. 4749-4754, indican que la selectividad del etileno en la catálisis de metanol a olefina (MTO) se relaciona con una cantidad de grupos metilo en los anillos benceno atrapados en los recipientes de un catalizador preferido HSAPO-34. Se descubrió que la co-alimentación de agua con metanol aumenta significativamente el número promedio de grupos metilo por anillo, y aumenta la selectividad del etileno.

La patente de EE. UU. número 6.166.282, describe un procedimiento MTO que usa un reactor de lecho fluido rápido. El procedimiento se lleva a cabo en una zona de reacción que tiene una zona densa en la zona de reacción inferior y una zona de transición que se extiende hacia una zona de liberación del catalizador. Una porción del catalizador se circula desde la zona de liberación hacia la zona de fase densa inferior. Se considera que esta disposición permite una reducción en el inventario del catalizador.

No obstante, se mantiene el deseo de mejorar el atractivo económico del procedimiento de transformación de los oxigenados. Se necesitan catalizadores y métodos para producir olefinas a partir de oxigenados que aumenten la selectividad de la reacción de transformación de los oxigenados, particularmente a etileno y propileno, sin que implique añadir promotores que aumenten el coste del producto.

Compendio de la invención

De acuerdo con la invención se provee un método según se define en cualquiera de las reivindicaciones anejas.

Con el fin de superar los diversos problemas asociados con la provisión de grandes cantidades de producto olefina que se puede utilizar luego en la fabricación de composiciones de poliolefina, en una realización la invención propor-

ciona un método para inhibir la formación de coque en el catalizador durante la transformación de una materia prima de oxigenado en un producto que contiene olefina. En este método, la materia prima de oxigenado se hace reaccionar con un catalizador de tamiz molecular de silicoaluminofosfato a una temperatura del reactor promedio eficaz para formar el producto que contiene olefina. El producto que contiene olefina se separa luego del catalizador y por lo menos una porción del catalizador se enfría hasta una temperatura inferior a la temperatura promedio del reactor. La porción enfriada del catalizador se pone luego en contacto con la materia prima que contiene el oxigenado sin regenerar primero el catalizador. La etapa de contacto se realiza a una velocidad superficial de gas de por lo menos 1,0 metros por segundo.

Se prefiere que la temperatura del reactor promedio de este método sea entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 525°C y la porción enfriada del catalizador esté entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 30°C más fría que la temperatura del reactor promedio. Además, el contenido de coque promedio del catalizador regenerado es inferior a aproximadamente 2% en peso, y el contenido de coque promedio de la combinación del catalizador regenerado y separado es entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 30% en peso.

En otra realización de la invención, se regenera una porción del catalizador separado y se combina con la porción enfriada del catalizador antes de poner en contacto la porción enfriada del catalizador con la materia prima que contiene el oxigenado adicional. Alternativamente, se regenera una porción del catalizador separado y se combina con la porción enfriada del catalizador después de poner en contacto la porción enfriada del catalizador con la materia prima que contiene el oxigenado adicional.

La invención provee además un método en el que el producto que contiene olefina se separa del catalizador y se recoge. El producto que contiene olefina recuperado puede contener por lo menos aproximadamente 85% en peso de etileno, propileno o sus mezclas.

La invención también provee un método en el que la materia prima que contiene oxigenado se puede seleccionar entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcoholes C4-C20, metil etil éter, dimetil éter, dietil éter, di-isopropil éter, formaldehído, carbonato de dimetilo, dimetil cetona, ácido acético y sus mezclas.

La invención también provee que el catalizador de tamiz molecular es un tamiz molecular de silicoaluminofosfato seleccionado entre SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, sus formas que contienen metal, sus mezclas y sus intercrecimientos. El catalizador de tamiz molecular se puede poner en contacto con la materia prima que contiene el oxigenado a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 700°C. En una realización, el catalizador de tamiz molecular se pone en contacto con la materia prima que contiene el oxigenado a una velocidad superficial de gas de por lo menos aproximadamente 1,0 metros por segundo, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 2,0 metros por segundo.

La presente invención se entenderá mejor por referencia a la descripción detallada de la invención cuando se tome junto con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una representación ilustrativa de la formación del co-catalizador con un tamiz molecular de poros pequeños.

La Fig. 2 es una vista esquemática de un aparato de transformación de oxigenados de lecho fluido que incluye un medio para enfriamiento del catalizador.

La Fig. 3 es una vista esquemática de un aparato de transformación de reactor tubular que incluye un medio para enfriamiento del catalizador.

Descripción detallada de la invención

La presente invención provee un método para inhibir la formación de coque en el catalizador durante la transformación de una materia prima de oxigenado en un producto que contiene olefina. En una realización preferida, la materia prima de oxigenado se hace reaccionar con un catalizador de tamiz molecular de silicoaluminofosfato (SAPO) a una temperatura del reactor promedio eficaz para formar el producto que contiene olefina. El producto que contiene olefina se separa luego del catalizador y por lo menos una porción del catalizador se enfría hasta una temperatura inferior a la temperatura promedio del reactor. La porción enfriada del catalizador se pone luego en contacto con la materia prima que contiene el oxigenado sin regenerar primero el catalizador. Adicionalmente, la selectividad de transformar la materia prima en producto favorece las mejores olefinas (etileno y propileno).

Los catalizadores de tamices moleculares de silicoaluminofosfato SAPO sirven como materiales catalíticos particularmente deseables para la transformación de materiales base de oxigenados en composiciones de olefinas. Son particularmente buenos catalizadores para fabricar olefinas tales como etileno y propileno a partir de compuestos oxigenados.

Según esta invención, se pueden producir cantidades significativas de etileno y propileno a partir de materiales base de oxigenados, usando catalizadores con tamices moleculares de SAPO si el material hidrocarbonado se introduce en la estructura porosa de los tamices moleculares de silicoaluminofosfato o se produce a partir de materia prima de oxigenado en las condiciones apropiadas después de ponerse en contacto con la materia prima. Una vez el tamiz molecular de silicoaluminofosfato contiene una cantidad apreciable de un co-catalizador hidrocarbonado integrado catalíticamente activo, el cual puede ser un compuesto aromático de al menos un único anillo, el oxigenado que se pone en contacto con el tamiz molecular de silicoaluminofosfato en las condiciones de reacción apropiadas se transformará para formar un producto que tiene una cantidad sustancial de etileno y propileno en relación con lo que se había alcanzado previamente.

Es particularmente conveniente en la presente invención mantener una velocidad superficial de gas relativamente alta en la zona de reacción para aproximarse lo más posible a la conducto de flujo pistón ideal. En esta invención, el flujo pistón ideal ocurre cuando los reaccionantes y los productos se mueven en forma homogénea por la zona de reacción como pistones que se mueven paralelos a un eje longitudinal en la zona de reacción. Para los fines de la presente invención, la zona de reacción comienza en el punto inicial de contacto de alimentación con el catalizador (ya sea un catalizador nuevo, un catalizador recirculado, un catalizador regenerado o una mezcla de los mismos), y continúa hasta el punto de liberación de producto del catalizador (p. ej., un separador ciclónico u otro tipo de separador). También a los fines de la presente invención, la expresión, “velocidad superficial de gas”, o GSV, se define como el caudal volumétrico combinado de materia prima vaporizada, incluyendo el diluyente que puede estar presente en la materia prima, y los productos de conversión, dividido por el área transversal de la zona de reacción.

En la presente invención, el oxigenado se transforma en un producto olefina, predominantemente que comprende etileno y propileno, mientras fluye por la zona de reacción. La GSV puede variar en diferentes ubicaciones dentro de la zona de reacción, dependiendo de la cantidad total de moles de gas presentes y del área transversal, la temperatura, la presión y otros parámetros de reacción relevantes en una ubicación particular de la zona de reacción. No obstante, es conveniente mantener una GSV relativamente alta en todos los puntos, particularmente el punto de contacto de alimentación del oxigenado con el catalizador para mantener una alta selectividad para el etileno y el propileno.

La velocidad superficial de gas en la zona de reacción deberá ser suficiente para mantener un catalizador fluido y proveer el flujo de por lo menos una porción del catalizador desde la zona de reacción hasta la zona de recirculación. Típicamente, la velocidad superficial de gas en el punto de contacto de la alimentación con el catalizador total debe ser por lo menos aproximadamente 1,0 metros por segundo (m/s). Catalizador total en esta invención se refiere a cualquier catalizador que se añada a la zona de reacción, incluyendo un catalizador nuevo, un catalizador regenerado y un catalizador que se recircule con regeneración. El catalizador se puede añadir en uno o más puntos en la zona de reacción. Es conveniente, no obstante, mezclar el catalizador junto y añadir la composición del catalizador mixta a la zona de reacción.

La GSV se puede aumentar para aproximar más un régimen de flujo hidrodinámico en la zona de reacción que más se aproxima al flujo pistón. A medida que la GSV aumenta por encima de aproximadamente 1,0 metros por segundo, se produce una reducción en la difusión axial, o retromezclado, de los gases que fluyen por el reactor debido a una reducción en la recirculación interna de sólidos, que transporta gases con ellos. Minimizar el retromezclado de los gases en el reactor aumenta la selectividad para el etileno y el propileno en la reacción de transformación del oxigenado.

En otra realización de la invención, la velocidad superficial de gas es por lo menos aproximadamente 2,0 m/s en el punto de contacto con la alimentación y el catalizador total. Convenientemente, la velocidad superficial de gas es por lo menos aproximadamente 2,5 m/s. Incluso más convenientemente, la velocidad superficial de gas es por lo menos aproximadamente 3,0 m/s. Lo más convenientemente, la GSV es por lo menos aproximadamente 4,0 m/s en el punto de contacto del catalizador total.

Con referencia a la Fig. 1, un co-catalizador integrado se forma combinando una funcionalidad orgánica y un tamiz molecular inorgánico. Sin desear estar limitados por una sola teoría del mecanismo de formación del co-catalizador integrado, se cree que un catalizador particularmente eficaz útil para la transformación de oxigenados en olefinas livianas es producto de poner en contacto un hidrocarburo u oxigenado con un sitio de unión a ácidos 2 de la estructura ácida, porosa de un catalizador de tamiz molecular pequeño 1. Idealmente, el hidrocarburo u oxigenado utilizado para lograr esto tendrá un diámetro cinético inferior a la abertura del poro del tamiz molecular. Convenientemente, la formación del co-catalizador se lleva a cabo a una temperatura superior a aproximadamente 250°C.

Se cree que el co-catalizador integrado consiste en un anillo aromático alquilado 3. Se cree que este anillo alquilado integrado con la acidez aportada por el tamiz molecular y contenida dentro de una estructura de poro pequeño, es particularmente eficaz para transformar alimentaciones de oxigenados a olefinas livianas, particularmente etileno y propileno. Los inventores han descubierto que más allá de cómo se forma el co-catalizador integrado, hay una tendencia del co-catalizador a degradar un depósito carbonoso inactivo 4 en o dentro del tamiz molecular. Este depósito también se denomina coque en la presente memoria.

La degradación a un depósito carbonoso se acelera por exposición a temperaturas relativamente altas. Por lo tanto, tras la exposición a temperaturas relativamente altas, se cree que el aromático alquilado se degrada, produciendo especies orgánicas desalquiladas de anillos múltiples que son relativamente ineficaces para transformar alimentaciones de oxigenados en olefinas livianas.

En general, el procedimiento de la presente invención comprende poner en contacto una materia prima que contiene oxigenado con un co-catalizador integrado que forma olefina para formar un producto que contiene olefina. Después de que se forma el producto, el catalizador y el producto se separan, y se recoge el producto. Esta separación se puede lograr usando medios de separación convencionales tales como filtros o separadores ciclónicos.

Después de la separación, todo o parte del catalizador se puede enviar directamente otra vez hacia la unidad de reacción, sin regeneración, para hacer reaccionar con alimentación de oxigenado adicional. Si se desea, una porción del catalizador separado puede, no obstante, regenerarse. Después de la regeneración, el catalizador regenerado puede combinarse con la porción no regenerada del catalizador separado y volver a ponerse en contacto con la alimentación de oxigenado adicional. La porción no regenerada del catalizador se enfría con el fin de reducir el índice de degradación a coque.

En una realización de la presente invención, la formación de coque se puede inhibir poniendo en contacto el catalizador con el oxigenado ni bien resulte práctico después de la separación del producto que contiene olefina del catalizador. Esto reduce la cantidad de tiempo que se permite que el co-catalizador integrado esté expuesto a temperaturas relativamente altas. Esto a su vez reducirá el grado de degradación de la porción orgánica del co-catalizador integrado. Este contacto se realiza preferiblemente entre el oxigenado y el catalizador que no está regenerado. El catalizador que se ha de regenerar no necesita ponerse en contacto con el oxigenado antes de la regeneración, ya que cualquier producto formado o cualquier oxigenado sin reaccionar probablemente se oxidará durante el procedimiento de regeneración.

En otra realización de la presente invención, la formación de coque se puede inhibir enfriando el catalizador por debajo de la temperatura de reacción promedio. Como se define en la presente memoria, la temperatura de reacción promedio es el promedio de la temperatura de entrada del reactor y la temperatura de salida del reactor.

No es necesario enfriar todo el catalizador. Es preferible, no obstante, enfriar la porción del catalizador que se ha de reciclar sin regeneración. Preferiblemente, la porción enfriada del catalizador estará dentro de un intervalo de temperatura de aproximadamente 400 y 470°C, y será por lo menos 10°C inferior a la temperatura del reactor promedio. Más preferiblemente, la porción enfriada del catalizador es por lo menos 20°C menor que la temperatura del reactor promedio, y lo más preferiblemente por lo menos 30°C menor.

En una forma de realización conveniente de la invención, el catalizador se pone en contacto con la materia prima que contiene el oxigenado para formar un producto que contiene olefina. El producto luego se separa del catalizador y por lo menos una porción del catalizador se recicla al reactor sin regeneración para reacción adicional con alimentación que contiene oxigenado. Se puede regenerar una porción del catalizador, si se desea, y la porción regenerada se recicla luego al reactor.

Preferiblemente, la porción del catalizador separado que no se regenera se enfría y luego se combina con la porción del catalizador regenerada. El enfriamiento se puede lograr usando equipos para intercambio de calor convencionales. El método de enfriamiento también puede ser convencional. Es conveniente que el método de enfriamiento sea agua o aire. No obstante, se prefiere usar materia prima en sí misma de modo que el intercambio de calor actúe para precalentar la materia prima antes de que se ponga en contacto con el catalizador. Se prefiere enfriar solamente la porción del catalizador no regenerada. No obstante, el catalizador regenerado y no regenerado se pueden combinar y luego enfriar. La materia prima se puede inyectar a la corriente no regenerada antes o después de enfriar, o se puede inyectar al catalizador combinado antes o después de enfriar.

Es conveniente, en la presente invención, que una porción importante del catalizador en el sistema de reacción (es decir, que el sistema de reacción completo sea la zona de reacción, la zona de recirculación, que es la zona que recircula el catalizador sin regeneración, y la zona de regeneración) se circule por la zona de recirculación; es decir, sin regeneración. Convenientemente, el sistema funciona de modo tal que el catalizador circula continuamente por la zona de reacción y la zona de recirculación a una relación de masas del catalizador en la zona de reacción hasta una cantidad total de catalizador en la zona de reacción y recirculación entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,99:1; preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,90: 1; más preferiblemente entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 0,8:1; y lo más preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7:1.

El índice de catalizador recirculado sin regeneración para poner en contacto la alimentación con la zona de reacción puede variar en gran medida. Convenientemente, el índice de recirculación está comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 veces el índice de alimentación total de oxigenados a la zona de reacción. Más convenientemente, el índice de recirculación está comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 80 veces el índice de alimentación total de oxigenados a la zona de reacción, y lo más convenientemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50 veces el índice de alimentación total de oxigenados a la zona de reacción.

El catalizador que se usa en la presente invención es uno que incorpora un tamiz molecular de silicoaluminofosfato (SAPO). El tamiz molecular comprende una estructura de marco cristalino microporoso en tres dimensiones de unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_2]$, $[\text{AlO}_2]$ y $[\text{PO}_2]$ que comparten vértices. El modo en que se incorpora Si a la estructura se puede determinar por ^{29}Si MAS NMR. Véase Blackwell y Patton, *J. Phys. Chem.*, 92, 3965 (1988). Los tamices moleculares de SAPO preferidos podrán exhibir uno o más picos en el espectro de ^{29}Si MAS NMR, con un desplazamiento químico $\delta(\text{Si})$ en el intervalo de -88 a -96 ppm y con un área de pico combinada en ese intervalo de al menos

20% del área total de picos con un desplazamiento químico $\delta(\text{Si})$ en el intervalo de -88 a -115 ppm, en el que los desplazamientos químicos $\delta(\text{Si})$ se refieren a tetrametilsilano (TMS) externo.

Se prefiere que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato utilizado en esta invención tenga una relación Si/Al₂ relativamente baja. En general, cuanto más baja sea la relación Si/Al₂, más baja será la selectividad de los saturados C₁-C₄, particularmente la selectividad del propano. Es conveniente una relación Si/Al₂ inferior a 0,65, prefiriéndose una relación Si/Al₂ no superior a 0,40, y prefiriéndose particularmente una relación Si/Al₂ no superior a 0,32. Lo que más se prefiere es una relación Si/Al₂ no superior a 0,20.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato se clasifican generalmente como materiales microporosos que tienen estructuras de anillo con 8, 10, ó 12 miembros. Estas estructuras de anillo pueden tener un tamaño medio de poros en el intervalo de 3,5 ángstroms a -15 ángstroms. Los tamices moleculares SAPO de poros pequeños tienen un tamaño medio de poros inferior a aproximadamente 5 ángstroms, preferiblemente un tamaño medio de poros en el intervalo de aproximadamente 3,5 ángstroms a 5 ángstroms, más preferiblemente de 3,5 ángstroms a 4,2 ángstroms. Estos tamaños de poros preferidos son típicos de tamices moleculares que tienen anillos de 8 miembros.

En general, los tamices moleculares de silicoaluminofosfato comprenden una estructura molecular de unidades tetraédricas de [SiO₂], [AlO₂] y [PO₂] que comparten vértices. Este tipo de estructura es efectiva para transformar diversos oxigenados en productos olefina.

Las unidades tetraédricas de [PO₂] en la estructura marco del tamiz molecular de esta invención se pueden mejorar mediante diversas composiciones. Ejemplos de estas composiciones que contienen fósforo incluyen ácido fosfórico, fosfatos orgánicos tal como fosfato de trietilo, y aluminofosfatos. Las composiciones que contienen fósforo se mezclan con silicio reactivo y composiciones que contienen aluminio en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

Las unidades tetraédricas de [AlO₂] en la estructura marco se pueden colocar mediante diversas composiciones. Ejemplos de estas composiciones que contienen aluminio incluyen alcóxidos de aluminio, tales como isopropóxido de aluminio, fosfatos de aluminio, hidróxido de aluminio, aluminato sódico y pseudoboemita. Las composiciones que contienen aluminio se mezclan con silicio reactivo y composiciones que contienen fósforo en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

Las unidades tetraédricas de [SiO₂] en la estructura marco se pueden colocar mediante diversas composiciones. Ejemplos de estas composiciones que contienen silicio incluyen coloides de sílice y alcóxidos de silicio tal como ortosilicato de tetraetilo. Las composiciones que contienen silicio se mezclan con aluminio reactivo y composiciones que contienen fósforo en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

También se pueden usar SAPO sustituidos en esta invención. Estos compuestos generalmente se conocen como MeAPSO o silicoaluminofosfatos que contienen metales. El metal puede consistir en iones de metales alcalinos (grupo IA), iones de metales alcalinotérreos (grupo IIA), iones de tierras raras (grupo IIIB, incluyendo los elementos lantánidos: lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio; y escandio o itrio) y los cationes de transición adicionales de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB y IB.

Preferiblemente, el Me representa átomos tales como Zn, Mg, Mn, Co, Ni, Ga, Fe, Ti, Zr, Ge, Sn, y Cr. Estos átomos se pueden insertar en la estructura tetraédrica a través de una unidad tetraédrica [MeO₂]. La unidad tetraédrica [MeO₂] lleva una carga eléctrica neta que depende del estado de la valencia del metal del sustituyente metálico. Cuando el componente metálico tiene un estado de valencia de +2, +3, +4, +5, ó +6, la carga eléctrica neta está entre -2 y +2. La incorporación del componente metálico se lleva a cabo típicamente añadiendo el componente metálico durante la síntesis del tamiz molecular. Sin embargo, también se puede usar el intercambio iónico post-síntesis.

Tamices moleculares de silicoaluminofosfatos adecuados incluyen SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, sus formas que contienen metales y sus mezclas. Se prefieren SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44 y SAPO-47, particularmente SAPO-18 y SAPO-34, incluyendo sus formas que contienen metal, y sus mezclas. Tal como se emplea en la presente memoria, el término mezcla es sinónimo de combinación y se considera una composición de materia que tiene dos o más componentes en proporciones variables, independientemente de su estado físico.

También se puede incluir un tamiz molecular de aluminofosfato (ALPO) en la composición catalizadora. Los tamices moleculares de aluminofosfato son óxidos microporosos cristalinos que pueden tener una estructura ALPO₄. Pueden tener elementos adicionales dentro de la estructura, típicamente tener dimensiones porosas uniformes en el intervalo de aproximadamente 3 ángstroms a aproximadamente 10 ángstroms, y son capaces de realizar separaciones selectivas de tamaño de las especies moleculares. Se han descrito más de dos docenas de tipos de estructuras, incluyendo análogos topológicos de zeolita. Se provee una descripción más detallada de los antecedentes y síntesis de los aluminofosfatos en la patente de EE. UU. número 4.310.440, que se incorpora a la presente memoria por referencia en su totalidad. Las estructuras ALPO preferidas son ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37 y ALPO-46.

ES 2 282 488 T3

Los ALPO también pueden incluir un sustituyente de metal en su estructura. Preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en magnesio, manganeso, zinc, cobalto y sus mezclas. Estos materiales preferiblemente exhiben propiedades de adsorción, intercambio iónico y/o propiedades catalíticas similares a las composiciones de los tamices moleculares de aluminosilicato, aluminofosfato y aluminofosfato de sílice. Los miembros de esta clase y su preparación se describen en la patente de EE. UU. número 4.567.029, incorporada a la presente memoria por referencia en su totalidad.

Los ALPO que contienen metal tienen una estructura marco cristalina microporosa en tres dimensiones de unidades tetraédricas de MO_2 , AlO_2 y PO_2 . Éstas, como estructuras fabricadas, (que contienen plantilla antes de la calcinación) se pueden representar mediante la composición química empírica, en una base anhidra, como:



en la que “R” representa por lo menos un agente plantilla orgánico presente en el sistema de poros intracristalino; “m” representa los moles de “R” presentes por mol de $(\text{M}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ y tiene un valor entre cero y 0,3, dependiendo el valor máximo en cada dosis de las dimensiones moleculares del agente plantilla y del volumen de huecos disponible del sistema de poros del aluminofosfato de metal en particular implicado, “x”, “y” y “z” representan las fracciones de moles del metal “M”, (es decir, magnesio, manganeso, zinc y cobalto), aluminio y fósforo, respectivamente, presentes como óxidos tetraédricos.

Los ALPO que contienen metal a veces se denomina por su acrónimo MeAPO. También en aquellos casos en los que el metal “Me” en la composición es magnesio, se aplica el acrónimo MAPO a la composición. De modo similar, ZAPO, MnAPO y CoAPO se aplican a las composiciones que contienen zinc, manganeso y cobalto respectivamente. Para identificar las diversas especies estructurales que componen cada una de las clases subgenéricas MAPO, ZAPO, CoAPO y MnAPO, a cada especie se le asigna un número y se identifica, por ejemplo, como ZAPO-5, MAPO-11, CoAPO-34 y así sucesivamente.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato se sintetizan por los métodos de cristalización hidrotermal conocidos de forma general en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 4.440.871; 4.861.743; 5.096.684; y 5.126.308, cuyos métodos se incorporan a la presente memoria por referencia en su totalidad. Una mezcla de reacción se forma mezclando juntos componentes de silicio, aluminio y fósforo reactivos, junto con al menos una plantilla. Generalmente la mezcla se sella y se calienta, preferiblemente a presión autógena, a una temperatura de al menos 100°C, preferiblemente de 100°C a -250°C, hasta que se forma un producto cristalino. La formación del producto cristalino puede tomar cualquier tiempo desde aproximadamente 2 horas hasta tanto como 2 semanas. En algunos casos, agitar o sembrar con material cristalino facilitará la formación del producto.

Típicamente, el producto tamiz molecular se formará en disolución. Se puede recuperar por medios estándar, tales como por centrifugación o filtración. El producto también se puede lavar, recuperarlo por los mismos medios y secarlo.

Como un resultado del procedimiento de cristalización, el tamiz recuperado contiene en sus poros al menos una porción de la plantilla usada para hacer la mezcla de reacción inicial. La estructura cristalina esencialmente envuelve la plantilla, y la plantilla debe eliminarse de modo que el tamiz molecular pueda exhibir actividad catalítica. Una vez se elimina la plantilla, la estructura cristalina que permanece tiene lo que típicamente se denomina un sistema de poros intracristalino.

En muchos casos, dependiendo de la naturaleza del producto final formado, la plantilla puede ser demasiado grande para eluirse del sistema de poros intracristalino. En dicho caso, la plantilla se puede eliminar mediante un procedimiento de tratamiento con calor. Por ejemplo, la plantilla puede calcinarse, o esencialmente entrar en combustión, en presencia de un gas que contenga oxígeno, contactando el tamiz que contiene la plantilla en presencia del gas que contiene oxígeno y calentando a temperaturas entre 200°C y 900°C. En algunos casos, puede ser deseable calentar en un medio que tiene una baja concentración de oxígeno. En estos casos, no obstante, el resultado típicamente será una descomposición de la plantilla a un componente más pequeño, o vez de mediante el procedimiento de combustión. Este tipo de procedimiento se puede usar para eliminar parcial o completamente la plantilla del sistema de poros intracristalino. En otros casos, con plantillas más pequeñas, la eliminación completa o parcial del tamiz se puede realizar por procedimientos de desorción convencionales tales como lo usados para fabricar zeolitas estándar.

La mezcla de reacción puede contener una o más plantillas. Las plantillas son estructuras que orientan o afectan los agentes, y típicamente contienen nitrógeno, fósforo, oxígeno, carbono, hidrógeno o una de sus combinaciones, y también pueden contener al menos un grupo alquilo o arilo, estando presente 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo o arilo. Las mezclas de dos o más plantillas pueden producir mezclas de tamices diferentes o predominantemente un tamiz en el que una plantilla está orientada más fuertemente que la otra.

Plantillas representativas incluyen sales de tetraetil amonio, ciclopentilamina, aminometil ciclohexano, piperidina, trietilamina, ciclohexilamina, trietil hidroxietilamina, morfolina, dipropilamina (DPA), piridina, isopropilamina, y sus combinaciones. Las plantillas preferidas son trietilamina, ciclohexilamina, piperidina, piridina, isopropilamina, sales de tetraetil amonio, dipropilamina y sus mezclas. Las sales de tetraetil amonio incluyen hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH), fosfato de tetraetil amonio, fluoruro de tetraetil amonio, bromuro de tetraetil amonio, cloruro de tetraetil

ES 2 282 488 T3

amonio, acetato de tetraetil amonio. Las sales preferidas de tetraetil amonio son hidróxido de tetraetil amonio y fosfato de tetraetil amonio.

La estructura del tamiz molecular de SAPO se puede controlar de manera eficaz usando combinaciones de plantillas. Por ejemplo, en una realización particularmente preferida, el tamiz molecular de SAPO se fabrica usando una combinación de plantillas de TEOH y dipropilamina. Esta combinación produce una estructura SAPO particularmente conveniente para la transformación de los oxigenados, particularmente metanol y dimetil éter, para olefinas livianas como etileno y propileno.

El tamiz molecular de silicoaluminofosfato típicamente se mezcla (es decir, se combina) con otros materiales. Cuando se combina, la composición resultante típicamente se denomina catalizador SAPO, comprendiendo el catalizador el tamiz molecular de SAPO.

Los materiales que se pueden combinar con el tamiz molecular pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolina y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, óxidos de metal, otros componentes catalizadores sin zeolita, componentes catalizadores de zeolita, óxido de aluminio o sol de óxido de aluminio, titanio, zirconio, magnesio, toria, berilia, cuarzo, sílice o sol de sílice y sus mezclas. Estos componentes son también eficaces para reducir, entre otros, el coste total del catalizador, actuando como una cavidad térmica para ayudar a proteger térmicamente el catalizador durante la regeneración, densificando el catalizador y aumentando la fuerza del catalizador. Es particularmente conveniente que los materiales inertes que se usan en el catalizador que actúen como una cavidad térmica tengan una capacidad de calor comprendida entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 1 cal/g-°C, más preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,8 cal/g-°C, lo más preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5 cal/g-°C.

Se pueden incluir materiales de tamices moleculares adicionales como parte de la composición del catalizador de SAPO o se pueden utilizar como catalizadores de tamices moleculares separados en mezcla con el catalizador de SAPO, si se desea. Los tipos estructurales de tamices moleculares de poros pequeños que son adecuados para uso en la presente invención incluyen AEI, AFT, APC, ATN, ATT, ATV, AWW, BIK, CAS, CHA, CHI, DAC, DDR, EDI, ERI, GOO, KFI, LEV, LOV, LTA, MON, PAU, PHI, RHO, ROG, THO y sus formas sustituidas. Los tipos estructurales de tamices moleculares de poros medianos adecuados para uso en la presente invención incluyen MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, AFO, AEL, TON y sus formas sustituidas. Estos tamices moleculares de poros pequeños y medianos se describen en más detalle en *Atlas of Zeolite Structural Types*, W.M. Meier y D.H. Olsen, Butterworth Heineman, 3ª ed., 1997, cuya descripción detallada se incorpora explícitamente a la presente memoria por referencia. Los tamices moleculares preferidos que se pueden combinar con un catalizador de silicoaluminofosfato incluyen ZSM-5, ZSM-34, erionita y chabazita.

La composición del catalizador preferiblemente comprende aproximadamente 1% a aproximadamente 99%, más preferiblemente aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, y lo más preferiblemente aproximadamente 10% a aproximadamente 80% en peso de tamiz molecular. También se prefiere que la composición del catalizador tenga un tamaño de partícula medio de aproximadamente 20 micrómetros a 3.000 micrómetros, más preferiblemente aproximadamente 30 micrómetros a 200 micrómetros, más preferiblemente aproximadamente 50 micrómetros a 150 micrómetros.

El catalizador se puede someter a una diversidad de tratamientos para lograr las características físico-químicas deseadas. Dichos tratamientos incluyen, aunque sin limitarse necesariamente a ello, tratamiento hidrotermal, calcinación, tratamiento ácido, molturación, molturación de bolas, trituración, deshidratación por aspersión y sus combinaciones.

La composición aromática deseada del co-catalizador integrado se puede identificar por el espectro de resonancia magnética nuclear de estado sólido (SSNMR) que comprende un pico en la región de 18 ppm a -40 ppm y un pico en la región de 120 ppm a -150 ppm. Preferiblemente, la composición aromática se selecciona entre el grupo que consiste en compuestos aromáticos de un único anillo alquil sustituidos. Alternativamente, si la intensidad del pico en la región de 18 ppm a 40 ppm es insignificante, un pico único cerca de 128 ppm también es indicativo de un material útil de esta invención, ya que éste indica la presencia de benceno. El benceno también tiene el efecto deseado en la actividad catalítica, ya que reacciona rápidamente con el oxigenado para producir compuestos aromáticos de un único anillo alquilados.

Preferiblemente, el co-catalizador de hidrocarburo integrado, que puede ser un compuesto aromático de un único anillo en el tamiz molecular o catalizador de silicoaluminofosfato que contiene el tamiz molecular de silicoaluminofosfato, exhibirá una relación entre la intensidad del pico en la región de 18 ppm a 40 ppm a la intensidad del pico en la región de 120 ppm a 150 ppm no mayor que 1,0. Más preferiblemente, el co-catalizador de hidrocarburo integrado, que es un compuesto aromático de un único anillo en el tamiz molecular o catalizador de silicoaluminofosfato que contiene el tamiz molecular de silicoaluminofosfato, exhibirá una relación entre la intensidad del pico en la región de 18 ppm a 40 ppm a la intensidad del pico en la región de 120 ppm a 150 ppm entre aproximadamente 0,15 y aproximadamente 0,7.

Es conveniente que el co-catalizador de hidrocarburo integrado esté presente en la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato en una cantidad eficaz para mejorar la transformación de la alimentación de oxigenado a producto olefina, particularmente a una concentración eficaz para mejorar la selectividad a etileno y/o propileno. El co-catalizador de hidrocarburo integrado puede ser parte de una composición hidrocarbonada dentro de la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato. Preferiblemente, la composición hidrocarbonada dentro de la estructura porosa es un compuesto aromático de un solo anillo. También es conveniente que el co-catalizador esté presente a aproximadamente 0,1-23% en peso en base al peso total del tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

Opcionalmente, la porción orgánica del co-catalizador integrado se puede formar antes de poner en contacto con la alimentación del oxigenado. Este pretratamiento se puede llevar a cabo de acuerdo con la solicitud de EE. UU. número 09/593,620, incorporada a la presente memoria por referencia.

Independientemente de si se utiliza cualquier pretratamiento para formar el co-catalizador, la actividad y selectividad del catalizador estarán obstaculizadas si el co-catalizador se transforma en coque. En general, la formación de coque en los poros del tamiz molecular tiende a desactivar el catalizador. La formación de coque en general puede inhibirse manteniendo el contacto entre los sitios catalíticos activos en y/o dentro del tamiz molecular y las moléculas de los oxigenados bajo condiciones apropiadas de transformación de olefina. Además, la formación de coque se puede inhibir por enfriamiento selectivo del catalizador.

En la presente invención, una alimentación que contiene el oxigenado, y opcionalmente un diluyente o hidrocarburo añadido separadamente o mezclado con el oxigenado, se pone en contacto con un catalizador que contiene un tamiz molecular en una zona de reacción o volumen. El volumen en el cual dicho contacto tiene lugar se denomina "reactor" en esta memoria, el cual puede formar parte de un "aparato reactor" o "sistema de reacción". Otra parte del sistema de reacción puede ser un "regenerador", que comprende un volumen en el que los depósitos carbonosos (o coque) en el catalizador resultantes de la reacción de transformación de olefina se eliminan poniendo en contacto el catalizador con el medio de regeneración.

Otra parte del sistema reactor es un dispositivo para enfriamiento del co-catalizador integrado después de que se separa de la corriente de producto olefina y antes de la reintroducción al sistema de reacción. En varias realizaciones de la presente invención, una porción del catalizador se dirigirá a un regenerador. En el regenerador, todo o parte del coque y otros hidrocarburos que permanecen en el catalizador se eliminan por distintos medios. Estos medios incluyen poner en contacto el catalizador con gas que contiene oxígeno, vapor, hidrógeno u otro medio adecuado. Alternativamente, el catalizador puede regenerarse en el sistema de reacción después de que se ha eliminado la alimentación oxigenada. En general es preferible mantener un cierto nivel promedio de depósitos carbonosos y porción orgánica del co-catalizador integrado.

La materia prima de oxigenado de la presente invención comprende por lo menos un compuesto orgánico que contiene por lo menos un átomo de oxígeno, como alcoholes alifáticos, éteres, compuestos carbonilo (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos, ésteres y similares). Cuando el oxigenado es un alcohol, el alcohol puede incluir un resto alifático que tenga de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes representativos incluyen, pero no están limitados necesariamente a, alcoholes alifáticos inferiores de cadena lineal o de cadena ramificada, y sus homólogos insaturados. Ejemplos de compuestos oxigenados adecuados incluyen, pero no se limitan a: metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes $C_4 - C_{20}$; metil etil éter; dimetil éter; dietil éter; di-isopropil éter; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetil cetona; ácido acético; y sus mezclas. Los compuestos oxigenados preferidos son metanol, dimetil éter, o una mezcla de ellos.

El método para fabricar el producto olefina preferido de esta invención puede incluir la etapa adicional de fabricar estas composiciones a partir de productos hidrocarbonados tales como aceite, carbón, arena asfáltica, esquisto, biomasa y gas natural. Los métodos para fabricar las composiciones son conocidos en la técnica. Estos métodos incluyen la fermentación a alcohol o éter, fabricando gas de síntesis, transformando después el gas de síntesis a alcohol o éter. El gas de síntesis se puede producir por procedimientos conocidos tales como reformado por vapor, reformado autotérmico y oxidación parcial.

Pueden estar presentes uno o más diluyentes inertes en la materia prima, por ejemplo, en una cantidad entre 1 a 99 por ciento molar, sobre la base del número total de moles de todos los componentes de la alimentación y del diluyente alimentados a la zona de reacción (o el catalizador). Tal como se define en la presente memoria, los diluyentes son composiciones que son esencialmente no reactivas en todo el catalizador de tamiz molecular, y tienen la función principal de hacer que los oxigenados en la materia prima sean menos concentrados. Los diluyentes típicos incluyen, aunque sin limitarse necesariamente a ello, helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, parafinas esencialmente no reactivas (especialmente los alcanos tales como metano, etano y propano), alquilenos esencialmente no reactivos, compuestos aromáticos esencialmente no reactivos y mezclas de ellos. Los diluyentes preferidos son agua y nitrógeno. El agua se puede inyectar tanto en forma líquida como vapor.

También se pueden incluir hidrocarburos como parte de la materia prima, es decir, como co-alimentación. Tal como se define en la presente memoria, los hidrocarburos incluidos con la materia prima son composiciones hidrocarbonadas que se transforman en otra disposición química con el catalizador de tamiz molecular. Estos hidrocarburos pueden incluir olefinas, parafinas reactivas, compuestos alquil aromáticos reactivos, aromáticos reactivos o sus mezclas. Las

co-alimentaciones hidrocarbonadas preferidas incluyen propileno, butileno, pentileno, mezclas de hidrocarburos C_4^+ , mezclas de hidrocarburos C_5^+ y sus mezclas. Más preferidas como co-alimentación son las mezclas de hidrocarburos C_4^+ , que se obtienen de la separación y reciclado del producto del reactor.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se espera que se inhiba la formación de coque. Esto no significa que la formación de coque se eliminará, pero que la tendencia a formar coque se reducirá, es decir, la formación de coque total debería reducirse. Incluso con una formación de coque reducida, es conveniente eliminar por lo menos parte del nivel de coque regenerando por lo menos una porción del catalizador y retornando el catalizador regenerado a la unidad de reacción. Esta regeneración puede tener lugar periódicamente en el reactor cesando el flujo de alimentación al reactor, introduciendo un medio de regeneración, cesando el flujo del medio de regeneración, y después re-introduciendo la alimentación al catalizador total o parcialmente regenerado. La regeneración también puede tener lugar periódica o continuamente fuera del reactor eliminando una porción del catalizador desactivado hacia un regenerador separado, regenerando el catalizador con coque en el regenerador y posteriormente reintroduciendo el catalizador regenerado al reactor. La regeneración puede tener lugar en los momentos y condiciones apropiados para mantener un nivel de coque deseado en la totalidad del catalizador dentro del reactor.

La transformación de los oxigenados para producir olefinas livianas se puede llevar a cabo en una diversidad de reactores catalíticos. Los tipos de reactores incluyen reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluido y reactores tubulares concurrentes como se describe en "Free Fall Reactor," *Fluidization Engineering*, D. Kunii y O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Co. NY, 1977, expresamente incorporada a la presente memoria por referencia. Adicionalmente, se pueden usar reactores de caída libre de contracorriente en el procedimiento de transformación, tal como se describe en la patente de EE. UU. número 4.068.136 y en "Riser Reactor", *Fluidization and Fluid-Particle Systems*, páginas 48-59, F.A. Zenz y D. F. Othmo, Reinhold Publishing Corp., NY 1960, cuyas descripciones detalladas también se incorporan expresamente a la presente memoria por referencia.

Se puede emplear cualquier sistema de reactor estándar, incluyendo sistemas de lecho fijo, lecho fluido o lecho móvil. En dicho reactor, se puede poner en contacto una materia prima de oxigenado con un catalizador de tamiz molecular a una WHSV de por lo menos aproximadamente 1 h^{-1} , preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20 h^{-1} a aproximadamente 1000 h^{-1} y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20 h^{-1} a aproximadamente 500 h^{-1} . La WHSV se define en la presente memoria como el peso de oxigenado, e hidrocarburo que puede estar opcionalmente en la alimentación, por hora por peso de contenido del tamiz molecular del catalizador. Debido a que el catalizador o la materia prima puede contener otros materiales que actúen como inertes o diluyentes, la WHSV se calcula sobre la base del peso de la alimentación de oxigenado, y de cualquier hidrocarburo que pueda estar presente, y del tamiz molecular contenido en el catalizador.

En una realización de la presente invención, las condiciones de reacción para elaborar olefinas a partir de materia prima de oxigenado en la zona de reacción comprenden una WHSV de por lo menos aproximadamente 20 h^{-1} y una Selectividad al Metano Normalizada y Corregida por Temperatura (Temperature Corrected Normalized Methane Selectivity o TCNMS) inferior a aproximadamente 0,016. Tal como se emplea en la presente memoria, la TCNMS se define como la Selectividad al Metano Normalizada (NMS) cuando la temperatura es inferior a 400°C . La NMS se define como el rendimiento del producto metano dividido por el rendimiento del producto etileno, en donde cada rendimiento se mide en una base de % en peso o se transforma a ésta. Cuando la temperatura es de 400°C o más, la TCNMS se define por la siguiente ecuación, en la que T es la temperatura promedio dentro del reactor en $^\circ\text{C}$:

$$\text{TCNMS} = \frac{\text{NMS}}{1 + (((T - 400)/400) \times 14,84)}.$$

Es conveniente en la presente invención que la transformación del oxigenado, haciendo referencia a las especies de oxigenado en sí mismas y no incluyendo ninguna co-alimentación de hidrocarburo, se mantenga lo suficientemente alta para evitar la necesidad de niveles comercialmente inaceptables de reciclado de materia prima de oxigenado. Si bien se desea el 100% de la transformación de oxigenado para el propósito de evitar potencial y completamente el reciclado de la materia prima de oxigenado, frecuentemente se observa una reducción de productos secundarios cuando la transformación es aproximadamente 99% o menos, y pueden ocurrir mejoras económicas graduales cuando la transformación es de aproximadamente 98% o menos, hasta aproximadamente 96% o menos e incluso hasta aproximadamente 94% o menos. Dado que el reciclado de tanto como aproximadamente 50% de la alimentación puede ser comercialmente aceptable, se desean índices de transformación entre aproximadamente 50% y aproximadamente 98%. Los índices de transformación de oxigenado se pueden mantener en el intervalo de aproximadamente 50% hasta aproximadamente 99% usando una cantidad de métodos familiares para las personas con experiencia ordinaria en la técnica. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitarse necesariamente a ello, ajustar uno o más de los siguientes: temperatura de reacción; presión; caudal (velocidad espacial peso-horario y/o velocidad superficial de gas); índice de recirculación del catalizador; configuración del aparato reactor; configuración del reactor; composición de alimentación; cantidad de alimentación de líquido en relación a alimentación de vapor; cantidad de catalizador recirculado; grado de regeneración del catalizador; y otros parámetros que afectan la transformación.

Preferiblemente, la alimentación de oxigenado se pone en contacto con el catalizador cuando el oxigenado está en fase vapor. De forma alternativa, el proceso puede llevarse a cabo en una fase líquida o en una fase mixta vapor/líquido. Cuando el procedimiento se lleva a cabo en una fase líquida o en una fase mixta vapor/líquido, puede dar lugar

a diferentes transformaciones y selectividades de productos de alimentación dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción.

El procedimiento puede en general llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. Un intervalo de temperatura de operación eficaz puede ser entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 700°C, preferiblemente entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 600°C, más preferiblemente entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 550°C. En el extremo inferior del intervalo de temperaturas, la formación de los productos olefina deseados puede llegar a ser apreciablemente lenta. En el extremo superior del intervalo de temperaturas, el procedimiento puede no formar una cantidad óptima de producto.

En una realización preferida del funcionamiento en continuo, sólo se retiró del reactor una parte del catalizador y se envió al regenerador para eliminar los depósitos de coque que pudieron haberse acumulado durante la reacción catalítica. En el regenerador, el catalizador se puso en contacto con un medio de regeneración que contenía oxígeno y otros oxidantes. Los ejemplos de otros oxidantes incluyen O_3 , SO_3 , N_2O , NO , NO_2 , N_2O_5 y mezclas de ellos. Se prefiere suministrar O_2 en la forma de aire. El aire se puede diluir con nitrógeno, CO_2 , o gas de combustión, y se puede añadir vapor de agua. Deseablemente, la concentración de O_2 en el regenerador se reduce a un nivel controlado para minimizar el sobrecalentamiento o la formación de puntos calientes en el catalizador agotado o desactivado. El catalizador desactivado también se puede regenerar por reducción con H_2 , CO , sus mezclas, u otros agentes reductores adecuados. También se puede emplear una combinación de regeneración oxidativa y de regeneración reductora.

En esencia, por lo menos una parte de los depósitos de coque se eliminan del catalizador durante el procedimiento de regeneración, formando un catalizador regenerado. El catalizador regenerado se retorna luego al reactor para contacto adicional con la alimentación. Las temperaturas de regeneración típicas están en el intervalo de 250-700°C, convenientemente en el intervalo de 350-700°C. Preferiblemente, la regeneración se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 450°C a 700°C.

Es conveniente separar al menos algunos de los componentes orgánicos volátiles que se pueden adsorber en el catalizador o situarse en su estructura microporosa antes de entrar en el regenerador. Esto se puede realizar haciendo pasar un gas de limpieza sobre el catalizador en un limpiador o cámara de limpieza, que puede estar situada en el reactor o en un recipiente separado. El gas de limpieza puede ser cualquier medio sustancialmente inerte que se usa habitualmente. Ejemplos de gases de limpieza son vapor de agua, nitrógeno, helio, argón, metano, CO_2 , CO , gas de combustión e hidrógeno.

Puede ser conveniente enfriar al menos una parte del catalizador regenerado a una temperatura más baja antes de enviarlo nuevamente al reactor. Se puede usar un intercambiador de calor situado externamente al regenerador para eliminar algo de calor del catalizador después de que haya sido retirado del regenerador. Cuando el catalizador regenerado se enfría, es conveniente enfriarlo a una temperatura que es aproximadamente 200°C más alta a aproximadamente 200°C más baja que la temperatura del catalizador retirado del reactor. Más convenientemente, se enfría a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 10°C a aproximadamente 200°C más baja que la temperatura del catalizador retirado del reactor. Este catalizador enfriado se retorna luego a la misma parte del reactor, del regenerador o de ambos. Cuando el catalizador regenerado del regenerador se retorna al reactor, puede ser retornado a la zona de liberación del catalizador del reactor, la zona de reacción y/o la zona de entrada. Introducir el catalizador enfriado al reactor o regenerador sirve para reducir la temperatura promedio en el reactor o el regenerador.

En una realización, el reactor y el regenerador se configuran de modo tal que la alimentación se pone en contacto con el catalizador regenerado antes de que vuelva al reactor. En una realización alternativa, el reactor y el regenerador se configuran de modo tal que la alimentación se pone en contacto con el catalizador regenerado después de que vuelva al reactor. Incluso en otra realización, la corriente de alimentación se puede dividir de modo tal que la alimentación se ponga en contacto con el catalizador regenerado antes de que vuelva al reactor y después de que ha vuelto al reactor.

Se prefiere que el catalizador dentro del reactor tenga un nivel promedio de material co-catalizador integrado eficaz para selectividad a etileno y/o propileno. Preferiblemente, el material del co-catalizador comprenderá una cantidad sustancial de la composición del co-catalizador de modo tal que se pueda mantener un alto nivel de selectividad y actividad. En un sistema operativo a escala comercial, no obstante, puede ser difícil distinguir entre composición del co-catalizador carbonosa y coque carbonoso. Por lo tanto, es conveniente mantener el catalizador en el reactor en un contenido carbonoso promedio de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 20% en peso. Con el fin de mantener este nivel promedio de material carbonoso en el catalizador, puede que sea necesario regenerar una porción del catalizador. La porción del catalizador con coque que se ha de regenerar preferiblemente se regenera bajo condiciones eficaces para obtener un catalizador regenerado que tenga un contenido de coque inferior a 2% en peso, preferiblemente inferior a 1,5% en peso y lo más preferiblemente inferior a 1,0% en peso.

En cualquier momento, parte del catalizador en el aparato reactor puede ser nuevo, parte regenerado y parte con coque o parcialmente con coque como consecuencia de no haber sido aún regenerado. En consecuencia, diversas porciones del catalizador en el aparato reactor pueden haber sido expuestas a materia prima por diferentes períodos de tiempo. Dado que el índice al cual la materia prima de oxígeno y el catalizador fluyen hacia el aparato reactor puede variar, la cantidad de alimentación a la que diversas porciones del catalizador han estado expuestas también puede variar. Para explicar esta variación, se utiliza el "índice de exposición de materia prima del catalizador promedio

(índice ACFE)” para definir cuantitativamente el grado al cual todo el catalizador en el aparato reactor ha sido expuesto a materia prima.

Tal como se emplea en la presente memoria, índice ACFE es el peso total de materia prima de oxigenado más la alimentación de hidrocarburo enviada al aparato reactor dividida por el peso total del tamiz molecular nuevo y regenerado (es decir, excluyendo el aglutinante, los inertes, etc., de la composición del catalizador) enviado a la zona de reacción, ambos pesos totales medidos durante el mismo período de tiempo. La medición se deberá efectuar en un intervalo de tiempo equivalente, y el intervalo de tiempo deberá ser lo suficientemente largo para ajustar fluctuaciones en el catalizador o en los índices de materia prima de acuerdo con el aparato reactor y la etapa del procedimiento de regeneración seleccionada para permitir que el sistema sea visto como esencialmente continuo. En el caso de sistemas reactores con regeneraciones periódicas, esto puede variar de horas hasta días o más. En el caso de sistemas reactores con regeneración sustancialmente constante, minutos u horas pueden ser suficientes.

En una realización de la presente invención, una materia prima de oxigenado, y opcionalmente una alimentación hidrocarbonada, bien separadamente o mezclada con el oxigenado, se pone en contacto con un catalizador que contiene un tamiz molecular de SAPO bajo condiciones de procesamiento eficaces para producir olefinas en un aparato reactor donde el catalizador tiene un índice ACFE de por lo menos aproximadamente 1,0, preferiblemente por lo menos aproximadamente 1,5, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 2,0. Un índice ACFE en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20 es eficaz, siendo conveniente un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 15. Se prefiere particularmente un intervalo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 12.

Una realización preferida del sistema de reacción de la presente invención se muestra en la Fig. 2, llevando a cabo la reacción en un reactor de lecho fluido 10. La alimentación del oxigenado se introduce al sistema a través de un intercambiador de calor 11. El intercambiador de calor 11 intercambia calor entre el catalizador que sale del reactor 10 a lo largo de las líneas 14 y 17 y la alimentación que ingresa al reactor a lo largo de las líneas 18 y 16. Este intercambio actúa para enfriar el catalizador para inhibir la formación de coque, como también para calentar la alimentación.

Después de calentar la alimentación, se pone en contacto real con el catalizador en la unión de las líneas 18 y 16. Tras el contacto, la alimentación se transforma en producto. Esta transformación continúa a medida que la mezcla de catalizador y alimentación ingresa al reactor 10, y finalmente se enfría rápidamente a través de la separación del catalizador de cualquier alimentación sin reaccionar. Incluso si toda la alimentación se ha transformado en producto, hay una tendencia de las moléculas de producto más pequeñas a continuar la reacción mientras las moléculas están en contacto con el catalizador. Por ejemplo, el etileno y propileno pueden formar oligómeros, y la reacción puede continuar para formar coque, que actuará para desactivar el catalizador.

Cualquier alimentación y/o producto sin reacción formado se separa del catalizador mediante un medio de filtración o separación apropiado 12. Se puede utilizar cualquier medio convencional. Se prefieren los separadores ciclónicos. Es preferible que por lo menos una cantidad de oxigenado inhibidora de coque permanezca en contacto con el catalizador hasta que la separación se logre de manera eficaz. Después de la separación, el producto se elimina a través de la línea 13. El catalizador preferiblemente fluye hacia abajo desde el separador 12, formando un lecho fluido denso. El catalizador luego se elimina a través de la línea 14 y bien pasa a través del intercambiador de calor 11 a lo largo de la línea 17 o es transportado al regenerador del catalizador 15.

Bajo condiciones donde el reactor 10 funciona para inhibir la formación de coque, la formación de coque es de todos modos propensa a ocurrir. Dado que la formación de coque significativa desactivará el catalizador, una porción del catalizador se envía a un regenerador 15, donde tiene lugar la oxidación del coque. Se pueden utilizar medios de regeneración convencionales. Una vez que se completa efectivamente la oxidación, el catalizador regenerado se retorna al reactor 10 a lo largo de la línea 16.

Otra realización preferida del sistema de reacción de la presente invención se muestra en la Fig. 3, llevando a cabo la reacción en un sistema de reactor tubular 20. En esta realización, la alimentación de oxigenado se usa para enfriar el catalizador no regenerado para inhibir la formación de coque. El catalizador enfriado se mezcla con el catalizador regenerado y se introduce en una sección tubular externa 22 del sistema de reactor tubular. Se puede usar un gas inerte y/o vapor para diluir el oxigenado, elevar las corrientes de catalizador y mantener las líneas de los instrumentos medidores de la presión limpias de catalizador. Este gas inerte y/o vapor se mezcla con el metanol y el catalizador en la sección tubular. El efluente de la sección tubular externa 22, que contiene productos, catalizador, diluyentes, y preferiblemente alimentación sin transformar, se envía a través de una línea 23 a una zona de liberación separada 24. En la zona de liberación 24, el catalizador se separa de los materiales gaseosos por medios convencionales, como sedimentación por gravedad, filtros y/o separadores ciclónicos.

Una porción del catalizador se envía desde la zona de liberación 24 hacia una zona de limpieza 27, donde se inyecta vapor u otro gas inerte (no se muestra) para recuperar los hidrocarburos adsorbidos del catalizador. El catalizador limpio se envía luego a un regenerador 28 a través de una línea 29. En el regenerador 28, el catalizador se pone en contacto con un medio de regeneración, preferiblemente un gas que comprende oxígeno.

El catalizador regenerado se envía a la sección tubular 22 a través de una línea 30 para continuar el procedimiento de reacción. El catalizador regenerado puede ser elevado hacia la sección tubular por medio de un gas inerte, vapor, o vapor de oxigenado (no mostrado). El proceso debe repetirse de una manera continua o semicontinua. Si se desea, la

temperatura en el regenerador 28 se puede enfriar por reciclado del catalizador regenerado a través de un enfriador del catalizador 31.

Con el fin de compensar cualquier pérdida de catalizador durante el procedimiento de regeneración o de reacción, se puede añadir catalizador nuevo. Preferiblemente, el catalizador nuevo se añade al catalizador regenerado después de que es eliminado del regenerador, y luego ambos se añaden al reactor. No obstante, el catalizador nuevo se puede añadir al reactor independientemente del catalizador regenerado.

El producto que es inicialmente eliminado de la zona de eliminación convenientemente tiene alto contenido de olefina principal (es decir, etileno y propileno). En un sistema de funcionamiento apropiado, el etileno y el propileno se pueden separar por procedimientos de fraccionación convencionales, preferiblemente usando una sola torre de fraccionación, y cada uno se puede recuperar para procesamiento adicional. Preferiblemente, el producto de la zona de liberación contendrá más de 70% en peso de etileno y propileno, más preferiblemente por lo menos 75% en peso y lo más preferiblemente por lo menos 80% en peso. También se prefiere que el etileno y el propileno estén presentes a una relación de peso de etileno a propileno de por lo menos 0,8:1, preferiblemente 1,0:1 y lo más preferiblemente por lo menos 1,5:1.

En otra realización preferida, el producto que inicialmente se elimina de la zona de liberación es convenientemente reducido en componentes de parafina. Preferiblemente, el contenido de parafina es suficientemente bajo de modo que la separación de olefinas y parafinas del mismo número de carbonos no es necesaria. Esto reducirá en gran medida el coste de capital como también el coste de operación. Por ejemplo, una vez que el etileno y el propileno se han separado del producto inicial por medios convencionales en fracciones de etileno y propileno, no hay necesidad de purificar adicionalmente la fracción de etileno o propileno del contenido de parafina. Esto evita el uso de equipos de separación adicionales tales como medios de destilación convencionales (p. ej., superfraccionadores) para eliminar cantidades indeseadas de etano de la fracción de etileno o propano de la fracción de propileno. Dichas fracciones pueden luego enviarse directamente a unidades de reacción adicionales para someter a reacción adicional el etileno o propileno en productos derivados. Se prefiere que la fracción de etileno de dicho procedimiento comprenda por lo menos 85% en peso de etileno, preferiblemente por lo menos 90% en peso y lo más preferiblemente por lo menos 95% en peso. También se prefiere que la fracción de propileno de dicho procedimiento comprenda por lo menos 85% en peso de propileno, preferiblemente por lo menos 90% en peso y lo más preferiblemente por lo menos 95% en peso.

Alguien con conocimientos en la técnica también apreciará que las olefinas producidas mediante la reacción de conversión de compuestos oxigenados a olefinas de la presente invención pueden ser polimerizadas para formar poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno. Los procesos para obtener poliolefinas a partir de olefinas son conocidos en la técnica. Se prefieren los procesos catalíticos. Particularmente preferidos son los sistemas catalíticos ácidos, los metalocenos y los catalizadores de Ziegler/Natta. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 3.258.455; 3.305.538; 3.364.190; 5.892.079; 4.659.685; 4.076.698; 3.645.992; 4.302.565; y 4.243.691, cuyas descripciones del catalizador y procedimientos de cada una se incorporan expresamente a la presente memoria por referencia. En general, estos métodos implican poner en contacto el producto olefina con un catalizador formador de olefina a una presión y temperatura efectivas para formar el producto poliolefina.

Un catalizador formador de poliolefinas preferido es el catalizador metalocénico. El intervalo de temperaturas de operación preferido se encuentra entre 50°C y 240°C y la reacción puede ser llevada a cabo a baja, media o alta presión, en cualquier punto en el intervalo entre 1 bar y 200 bar. Para procedimientos llevados a cabo en disolución, se puede usar un diluyente inerte, y el intervalo de presiones de operación preferido se encuentra entre 10 bar y 150 bar, con un intervalo de temperaturas preferido entre 120°C y 230°C. Para procedimientos en fase gas, es preferible que la temperatura se encuentre generalmente en un intervalo entre 60°C y 160°C, y que la presión de operación sea entre 5 bar y 50 bar.

Además de poliolefinas, diversos otros derivados de olefina se pueden formar a partir de olefinas recuperadas de allí. Estos incluyen, aunque sin limitarse a ello, aldehídos, alcoholes, ácido acético, olefinas alfa 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, gomas de etileno-propileno, y acrilonitrilo, y trímeros y dímeros de etileno, propileno o butilenos. Estos métodos de fabricación de estos derivados son bien conocidos en la técnica, y por tanto no serán analizados aquí.

Esta invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales se tiene la intención de que ilustren las realizaciones específicas en el alcance general de la invención como se reivindica.

Procedimiento experimental general

Índice de actividad del catalizador

La transformación de metanol se usó como medio para determinar la actividad del catalizador en presencia de Hidrocarburos contenidos, en lo sucesivo denominados "coque". Se precargó una muestra maestra de SAPO-34 con 8,24% de coque para estimular una combinación de compuesto catalizador-coque (CCC). La actividad de este catali-

ES 2 282 488 T3

zador se determinó disponiendo 10,36 mg del CCC en un reactor de acero inoxidable de 4 mm de diámetro. El CCC se diluyó con 68,5 mg de SiC inerte para facilitar el flujo y reducir el efecto de la liberación exotérmica de calor en las condiciones del reactor. Se generó vapor de metanol vaporizando metanol líquido alimentado al reactor a un índice de 43,7 ml/min. La presión de salida del reactor se mantuvo a 25 psig (273 kPa) y la temperatura se varió mediante un horno eléctrico que rodeaba el tubo del reactor. La temperatura de referencia fue 450°C. Los productos de fase gas se recogieron de la corriente de efluente en una serie de circuitos de tomas de muestras. Las muestras así tomadas se inyectaron sucesivamente a un cromatógrafo de gas HP 6890 equipado con un Detector de Ionización de Llamas. La transformación de metanol se calculó en una base libre de agua como:

$$X(\text{conv}) = \frac{\text{wt}(\text{MeOH} + \text{DME})}{\text{wtMeOH} + \text{wtDME} + \text{wtHC}} \quad (1)$$

donde, MeOH es metanol; DME es dimetil éter (considerado equivalente al metanol sin reaccionar).

HC = hidrocarburos; productos de fase gas de las reacciones, que comprenden etileno, propileno u otras olefinas y compuestos alifáticos.

Se calculó una constante de índice de pseudo primer orden a partir del grado de transformación calculado (1) por:

$$K = \ln(1-x) \cdot \text{WHSV} \times (3600 \text{ seg/h}) \quad (2)$$

donde K = constante de índice de pseudo primer orden, seg^{-1}

x = relación de transformación (1)

$$\text{WHSV} = \text{velocidad espacial peso-horario} = \frac{\text{alimentación MeOH/h (gramos)}}{\text{catalizador en reactor (gramos)}}$$

1/3600 = factor de transformación de hora a seg.

En experimentos que requieren medición del efecto de disponer el CCC en un calentador, el CCC se dispuso en el reactor según se describió anteriormente y se calentó hasta distintas temperaturas durante distintos tiempos. Después de calentar suficientemente el catalizador, el reactor se enfrió o calentó adecuadamente, hasta 450°C para ensayar la actividad del catalizador.

Ejemplo comparativo

Se mezclaron 10,36 mg de CCC calcinado, según se describió anteriormente, con 68,15 mg de SiC y se dispusieron en un reactor de 4 mm i.d. Se pasó metanol vaporizado por el lecho del catalizador a 43,7 ml/min. La WHSV se calculó ser 200 h^{-1} . El reactor se mantuvo a 450°C y la presión se mantuvo a 25 psig (273 kPa). Se tomaron tres muestras y se analizaron vía un cromatógrafo de gas (GC) y se calcularon las constantes de índice de primer orden. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 1

Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo. No obstante, el CCC se calentó a 450°C durante 3 h. Los resultados de la actividad se enumeran en la Tabla 1 como Ejemplo 1.

Ejemplos 2, 3, 4, 5, 6

El Ejemplo Comparativo se repitió, excepto que el CCC se mantuvo de la siguiente manera:

450°C - durante 6 horas (Ejemplo 2)

550°C - durante 0,5 horas (Ejemplo 3)

550°C - durante 3,0 horas (Ejemplo 4)

650°C - durante 0,5 horas (Ejemplo 5)

650°C - durante 3,0 horas (Ejemplo 6)

Los resultados se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1

Efecto del envejecimiento térmico sobre la actividad

	Envejecimiento [°C]	Temperatura (C)	Envejecimiento [h].	Tiempo Índice Constante ^a [l/s]
Comparativo	450		(sin envejecimiento)	113
Ejemplo 1	450		3,0	110
Ejemplo 2	450		6,0	94
Ejemplo 3	550		0,5	101
Ejemplo 4	550		3,0	58
Ejemplo 5	650		0,5	39
Ejemplo 6	650		3,0	40

^a Basado en un tamiz limpio y seco SAPO-34 a 450°C, 25 psig MeOH.

La Tabla 1 muestra, entre otros, que se observó una pérdida del 11% a 550°C en un tiempo de exposición de 30 minutos y 49% en un tiempo de exposición acumulativo de tres horas.

A partir de los resultados enumerados en la Tabla 1, se descubrió que la pérdida de actividad, según la constante de índice de primer orden representada, podría estimarse mediante la siguiente fórmula:

$$K_D = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

en la que K_0 es el factor pre-exponencial; E_a es la energía de activación Arrhenius para el procedimiento de desactivación; R es la constante de gas universal; y T es la temperatura de reacción promedio en °K. Los estimados se usaron luego para calcular la constante de índice relativa a distintas combinaciones de tiempo y temperatura. Los valores de constante de índice relativa calculados se muestran en la Tabla 2.

Esta constante de índice relativa se define como:

$$\text{Constante Rd/Índice} = K_D/K_{ref} \times 100\% \quad (4)$$

donde K_{ref} es la constante del índice de referencia bajo las condiciones del comparativo, 113 seg⁻¹.

Se usó la ecuación (4) para calcular las constantes de índice relativas esperadas en varios tiempos/temperaturas de exposición intermedios, y los resultados de estas combinaciones se muestran en la Tabla 2. Es obvio para la persona experimentada en la técnica que se podrían calcular otras combinaciones.

TABLA 2

Efecto estimado del envejecimiento térmico sobre la actividad^a

Envejecimiento [°C]	Temperatura	Envejecimiento [h.]	Tiempo	Constante de índice ^b [%]relativo
425		3,0		97
425		6,0		94
450		(sin envejecimiento)		100
450		3,0		94
450		6,0		88
475		3,0		88
475		6,0		78
500		3,0		79
500		6,0		63
525		3,0		66
525		6,0		44

^aParámetros para la Ec. 2: En $K_0 = 11,926$ y $E_a = 119$ kJ/mol^bConstante de índice como porcentaje de constante de índice sin envejecimiento (es decir, $A_0 = 100$)

Otras constantes de índice relativas se pueden calcular mediante la ecuación (3).

La Tabla 2 muestra que se puede esperar una pérdida de actividad de 21% con envejecimiento a 500°C durante 3 horas y que se puede esperar una pérdida hasta 37% en 6 horas. Reducir la temperatura de la corriente de retorno del catalizador hasta 475°C reduciría estas pérdidas de actividad en los mismos tiempos de exposición hasta 12% y 22%, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la formación de coque en un catalizador en la fabricación de un producto que contiene olefina, que comprende:
poner en contacto una materia prima que contiene oxigenado con un catalizador de tamiz molecular de silicoaluminofosfato a una temperatura del reactor promedio eficaz para formar el producto que contiene olefina;
separar el producto que contiene olefina del catalizador;
enfriar por lo menos una primera porción del catalizador separado debajo de la temperatura del reactor promedio;
y
poner en contacto la porción enfriada del catalizador con materia prima que contiene oxigenado adicional, llevando a cabo dicha etapa de contacto a una velocidad superficial de gas de por lo menos 1,0 metros por segundo, en donde la porción enfriada del catalizador no ha sido regenerada antes del contacto con la materia prima que contiene oxigenado adicional.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la temperatura del reactor promedio está comprendida entre 350°C y 550°C.
3. El método según la reivindicación 1, en el que una segunda porción del catalizador separado se regenera, la porción regenerada del catalizador se combina con la porción enfriada del catalizador y las porciones del catalizador combinadas se ponen en contacto con la materia prima que contiene oxigenado adicional.
4. El método según la reivindicación 1, en el que una segunda porción del catalizador separado se regenera y la porción regenerada del catalizador se combina con la porción enfriada del catalizador antes de ponerse en contacto con la materia prima que contiene oxigenado adicional.
5. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que la porción enfriada del catalizador está a una temperatura entre 300°C y 525°C, y es inferior a la temperatura del reactor promedio.
6. El método según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la porción enfriada del catalizador es por lo menos 10°C inferior a la temperatura del reactor promedio.
7. El método según la reivindicación 6, en el que la porción enfriada del catalizador es por lo menos 20°C inferior a la temperatura del reactor promedio.
8. El método según la reivindicación 7, en el que la porción enfriada del catalizador es por lo menos 30°C inferior a la temperatura del reactor promedio.
9. El método según la reivindicación 1, en el que una segunda porción del catalizador separado se regenera, y la porción regenerada del catalizador se combina con la porción enfriada del catalizador después de que la porción enfriada del catalizador se ha puesto en contacto con la materia prima que contiene oxigenado adicional.
10. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, que además comprende recoger el producto que contiene olefina separado y separar los compuestos contenidos allí para recuperar un producto olefina que contiene por lo menos 85% en peso de etileno.
11. El método según la reivindicación 10, que además comprende transformar el producto que contiene por lo menos 85% en peso de etileno en polietileno.
12. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, que además comprende recoger el producto que contiene olefina separado y separar los compuestos contenidos allí para recuperar un producto olefina que contiene por lo menos 85% en peso de propileno.
13. El método según la reivindicación 12, que además comprende transformar el producto que contiene por lo menos 85% en peso de propileno en polipropileno.
14. El método según la reivindicación 3, en el que el catalizador separado del producto que contiene olefina tiene un contenido de coque promedio de por lo menos 2% en peso.
15. El método según la reivindicación 4 ó 3, en el que el catalizador regenerado tiene un contenido de coque promedio inferior a 2% en peso.
16. El método según las reivindicaciones 3, 4 ó 9, en el que la combinación de catalizador separado y regenerado tiene un contenido de coque promedio comprendido entre 2% en peso y 30% en peso.

ES 2 282 488 T3

17. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que la materia prima que contiene oxigenado comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes C₄ - C₂₀; metil etil éter; dimetil éter; dietil éter; di-isopropil éter; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetil cetona; ácido acético; y sus mezclas.

18. El método según la reivindicación 17, en el que la materia prima que contiene oxigenado comprende metanol o dimetil éter.

19. El método según la reivindicación 18, en el que la materia prima que contiene oxigenado comprende metanol.

20. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el tamiz molecular es un tamiz molecular de silicoaluminofosfato seleccionado entre el grupo que consiste en SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, sus formas que contienen metal, sus mezclas y sus intercrecimientos.

21. El método según la reivindicación 20, en el que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato es SAPO-34 o SAPO-18.

22. El método según la reivindicación 21, en el que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato es SAPO-34.

23. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que la materia prima que contiene oxigenado se pone en contacto con el catalizador de silicoaluminofosfato a una temperatura en el intervalo de 200°C a 700°C.

24. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que la materia prima que contiene oxigenado se pone en contacto con el catalizador de silicoaluminofosfato en un reactor a una velocidad superficial de gas de por lo menos 2 metros por segundo.

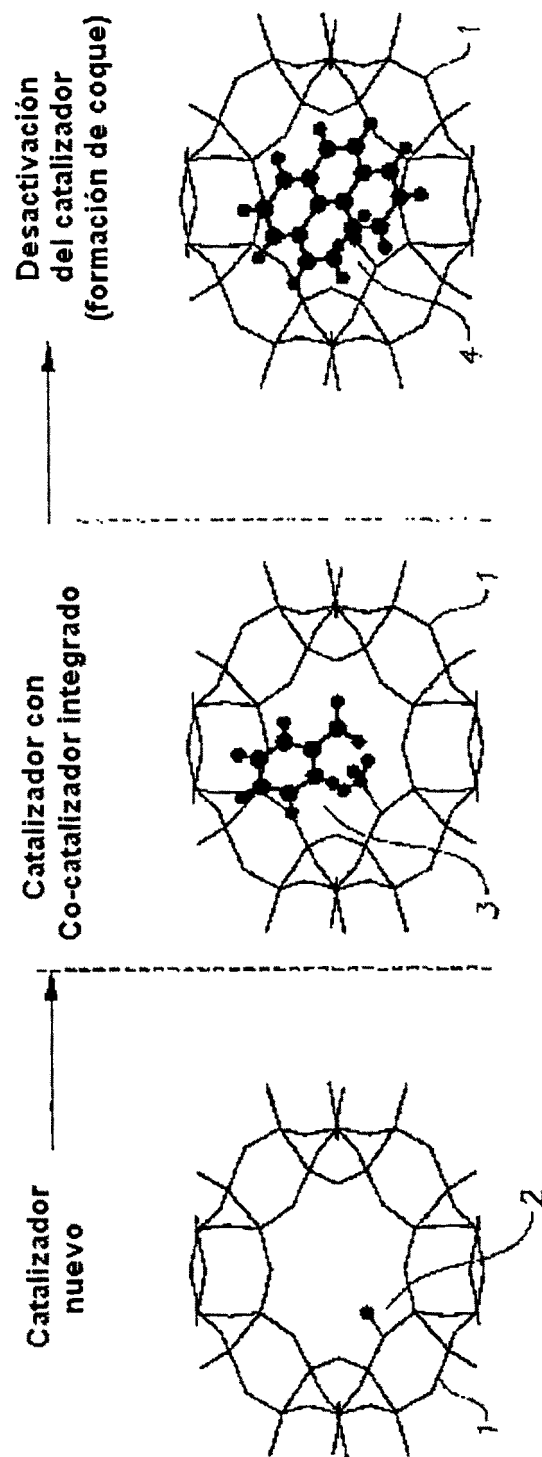


Fig. 1

