



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 870**

51 Int. Cl.:
B01J 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01911164 .0**

86 Fecha de presentación : **23.02.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1257359**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.11.2002**

54 Título: **Tratamiento previo de un catalizador en un sistema de reacción de compuestos oxigenados a olefinas.**

30 Prioridad: **24.02.2000 US 511943**
13.07.2000 US 615545

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

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

72 Inventor/es: **Xu, Teng y**
White, Jeffrey, L.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 274 870 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tratamiento previo de un catalizador en un sistema de reacción de compuestos oxigenados a olefinas.

5 Esta invención se refiere a la introducción de un hidrocarburo en la estructura porosa de un tamiz molecular de silicoaluminofosfato. Más específicamente, esta invención es para un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que contiene un compuesto aromático, y para un método para formar dicho compuesto aromático en la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

10 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.

15 Las olefinas que se usan para fabricar poliolefinas se han producido tradicionalmente a partir de materiales base del 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 materias base alternativas para olefinas.

20 Los oxigenados son un material base alternativo prometedor para fabricar olefinas. Materiales base 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.

25 Una forma por la que se pueden fabricar olefinas es por transformación 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.

30 Por supuesto, es sumamente deseable transformar tanto material base de oxigenado como sea posible en tanto producto olefina como sea posible. Se han descrito 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.

35 La patente de EE.UU. número 4.499.314 describe 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.

40 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. En particular, sería deseable evitar usar promotores olefínicos aromáticos para aumentar la selectividad a etileno y propileno.

45 Con el fin de superar los diversos problemas asociados con proporcionar grandes cantidades de producto olefina que se pueda usar finalmente en la fabricación de composiciones de poliolefinas, esta invención proporciona un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino que comprende en su estructura porosa 0,1 a 23 por ciento en peso de compuestos aromáticos de un único anillo; teniendo dicho tamiz molecular un tamaño medio de poros en el intervalo de 3,5 ángstroms a 5 ángstroms. Preferiblemente, los compuestos aromáticos de un único anillo ocupan al menos 10% en volumen, preferiblemente al menos 25% en volumen de la estructura molecular porosa.

50 En otra realización, el silicoaluminofosfato tiene un índice de actividad catalítica para la transformación de metanol a 250°C de al menos 2. El índice de actividad catalítica es k/k_{ini} , en el que k es la constante de velocidad de pseudo primer orden para la transformación del metanol a 250°C y 275,8 kPa en presencia del tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino y k_{ini} es la constante de velocidad de pseudo primer orden para la transformación del metanol a 250°C y 275,8 kPa inyectando 1 pulso de 3 microlitros de metanol en un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino pre-calcinado, activado haciendo fluir He a 450°C durante 1 hora.

60 En las realizaciones preferidas, los compuestos aromáticos de un único anillo tienen espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido (SSNMR) que comprenden 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 cerca de 128 ppm también es indicativo del material de esta invención. Un pico tal representa la presencia de benceno, que tiene el efecto deseado en la actividad catalítica, ya que reacciona rápidamente con el oxigenado para formar compuestos aromáticos de un único anillo alquilados. Más preferiblemente, el tamiz molecular de silicoaluminofosfato se selecciona 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 metales y sus mezclas. El tamiz molecular de silicoaluminofosfato más preferido es SAPO-34.

5 La presente invención también proporciona un método para fabricar el tamiz molecular de interés, que comprende introducir un hidrocarburo en la estructura porosa del tamiz molecular, poniendo en contacto el tamiz molecular con un hidrocarburo que tiene un diámetro cinético menor que el diámetro de la boca del poro del tamiz molecular, y formar los compuestos aromáticos de un único anillo en la estructura porosa del tamiz molecular.

10 La presente invención también proporciona un método para fabricar un producto olefina a partir de un material base de oxigenado, que comprende poner en contacto el tamiz molecular de silicoaluminofosfato de la presente invención con un material base de oxigenado en condiciones efectivas para transformar el material base en el producto olefina.

15 La presente invención se entenderá mejor por referencia a la descripción detallada de la invención cuando se tome junto con los dibujos adjuntos, en los que:

Fig. 1 es un diagrama del reactor de pulsos para medir el índice de actividad catalítica;

20 Fig. 2 es un espectro SSNMR del catalizador SAPO-34 que contiene compuestos aromáticos de un único anillo alquilados en la estructura porosa; y

Fig. 3 es un espectro SSNMR del catalizador SAPO-34 que contiene varios hidrocarburos y compuestos aromáticos de un único anillo alquilados en la estructura porosa en varias condiciones;

25 Fig. 4 es una representación gráfica que compara la transformación del metanol poniendo en contacto el metanol con el catalizador SAPO con y sin un co-catalizador de hidrocarburo integrado;

Fig. 5. es una representación gráfica de la selectividad a la olefina para las reacciones del metanol, poniendo en contacto el metanol con el catalizador SAPO con y sin un co-catalizador de hidrocarburo integrado.

30 Descripción detallada de la invención

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

Según esta invención, se pueden producir cantidades significativas de etileno y propileno a partir de corrientes de alimentación de oxigenados usando tamices moleculares de SAPO si el material de hidrocarburo se introduce en la estructura porosa de los tamices moleculares de silicoaluminofosfato en las condiciones apropiadas después de ponerse en contacto con el material base. Una vez el tamiz molecular de silicoaluminofosfato contiene una cantidad apreciable de un co-catalizador de hidrocarburo integrado catalíticamente activo, el cual es 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. El producto típicamente será rico en contenido de etileno con relación a propileno.

Según esta invención, el co-catalizador de hidrocarburo integrado catalíticamente activo es un producto de una reacción de un hidrocarburo que se ha puesto en contacto con la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, y el silicoaluminofosfato tiene un índice de actividad catalítica para la transformación del metanol a 250°C y 275,8 kPa de al menos 2, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10.

Esta invención proporciona un método para fabricar un co-catalizador de hidrocarburo integrado, que comprende preparar un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que tiene una estructura porosa y que tiene un tamaño medio de poros en el intervalo de 3,5 ángstroms a 5 ángstroms, y poner en contacto dicho silicoaluminofosfato con un hidrocarburo en condiciones efectivas para formar al menos dicho co-catalizador de hidrocarburo integrado en la estructura porosa, en el que dicho silicoaluminofosfato tiene un índice de actividad catalítica para la transformación de metanol a 250°C y 275,8 kPa de al menos 2, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10.

Las condiciones efectivas para formar al menos el co-catalizador de hidrocarburo integrado comprende poner en contacto un hidrocarburo que tiene un diámetro menor que el diámetro de la boca del poro del tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino. Este contacto puede comprender primero ponerlo en contacto a una temperatura menor y segundo a una temperatura mayor. La diferencia entre dicha temperatura mayor y dicha temperatura menor es al menos 10°C, preferiblemente al menos 25°C. El hidrocarburo puesto en contacto en el primer contacto podría ser diferente a aquel puesto en contacto en el segundo contacto.

65 El material base oxigenado de esta invención comprende al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un átomo de oxígeno, tal como alcoholes alifáticos, éteres, compuestos carbonílicos (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos, ésteres y similares), y el material base puede contener opcionalmente al menos un compuesto que

contenga un haluro, mercaptano, sulfuro, o amina, siempre que los componentes opcionales no dificulten significativamente el rendimiento del catalizador. 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. Alcoholes representativos incluyen, pero no se limitan necesariamente a, alcoholes alifáticos inferiores de cadena lineal y ramificada, sus homólogos insaturados y sus análogos con nitrógeno, halógeno o azufre. Ejemplos de compuestos oxigenados adecuados incluyen, pero no se limitan a: 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. 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 el procedimiento 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.

Se pueden añadir uno o más diluyentes inertes con el material base, 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. Para los propósitos de esta invención, los diluyentes son composiciones inertes que no participan en la reacción de transformación del oxigenado, es decir, ni se generan ni se consumen. Los diluyentes típicos incluyen helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, y sus mezclas. Los diluyentes preferidos son agua y nitrógeno. El agua se puede inyectar tanto en forma líquida como vapor.

También se pueden incluir otros hidrocarburos diferentes a los oxigenados como parte del material base, es decir, como co-alimentación. Estos hidrocarburos pueden incluir olefinas, parafinas, compuestos alquil aromáticos, aromáticos o sus mezclas. Los hidrocarburos preferidos de co-alimentación incluyen, butileno, pentileno, C₄⁺, C₅⁺, y sus mezclas. Más preferido como una co-alimentación es C₄⁺, siendo el más preferido C₄⁺, que se obtiene de la separación y reciclado del producto del reactor.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato de esta invención comprenden una estructura marco cristalina microporosa de tres dimensiones de unidades tetraédricas de [SiO₂], [AlO₂] y [PO₂]. La forma en que se incorpora Si en la estructura se puede determinar por ²⁹Si 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 ²⁹Si MAS NMR, con un desplazamiento químico δ (Si) en el intervalo de -88 a -94 ppm y con un área de pico combinada en ese intervalo de al menos 20% del área total de picos con un desplazamiento químico δ (Si) en el intervalo de -88 a -115 ppm, en el que los desplazamientos químicos δ (Si) se refieren a tetrametilsilano (TMS) externo.

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 de silicoaluminofosfato de la presente invención son tamices moleculares SAPO de poros pequeños que tienen un tamaño medio de poros en el intervalo de 3,5 ángstroms a 5 ángstroms, más preferiblemente de 4,0 ángstroms a 5,0 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 silicoaluminofosfato de esta invención se puede 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 de silicoaluminofosfato.

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, tal como isopropóxido de aluminio, fosfatos de aluminio, hidróxido de aluminio, aluminato sódico, y pseudoboemita. Las composiciones que contienen aluminio se mezclan con composiciones que contienen silicio y fósforo reactivos en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

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 orto-silicato de tetraetilo. Las composiciones que contienen silicio se mezclan con composiciones que contienen aluminio y fósforo reactivos en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

También se pueden usar SAPOs sustituidos en esta invención. Estos compuestos generalmente se conocen como MeAPSOs o silicoaluminofosfatos que contienen metales. El metal puede ser 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, VIIIB, VIIIIB, 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 $[\text{MeO}_2]$. La unidad tetraédrica $[\text{MeO}_2]$ 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 +3. La incorporación del componente metálico se lleva a cabo típicamente añadiendo el componente metálico durante la síntesis del tamiz molecular de silicoaluminofosfato. 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. Los preferidos son SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, y SAPO-47, particularmente SAPO-18 y SAPO-34, incluyendo sus formas que contienen metales y sus mezclas. Como se usa 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 diversas proporciones, independientemente de su estado físico.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato se sintetizan por los métodos de cristalización hidrotermal conocidos de forma general en la técnica. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 4.440.871; 4.861.743; 5.096.684; y 5.126.308. 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 de silicoaluminofosfato se formará en disolución. Sin embargo, 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 se envuelve alrededor de la plantilla, y se debe eliminar la plantilla para obtener actividad catalítica. Una vez se elimina la plantilla, la estructura cristalina que permanece tiene lo que típicamente se denomina un sistema de poros intracristalino.

El tamiz molecular SAPO puede contener una o más plantillas. Las plantillas son estructuras que orientan a 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 orientando 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, 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 amonio, acetato de tetraetil amonio. Las sales preferidas de tetraetil amonio son hidróxido de tetraetil amonio y fosfato de tetraetil amonio.

Como es conocido en la técnica, el tamiz molecular o catalizador que contiene el tamiz molecular de silicoaluminofosfato debe activarse antes de usarlo en un procedimiento catalítico. Como se usa en la presente memoria, la activación de un tamiz molecular o un catalizador que contiene el tamiz molecular de silicoaluminofosfato significa que se elimina la plantilla de la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, dejando abiertos sitios catalíticos activos en los canales microporosos del tamiz molecular de silicoaluminofosfato para que entren en contacto con la alimentación. El procedimiento de activación se realiza típicamente calcinando, o esencialmente calentando la plantilla a una temperatura de 200°C a 800°C en presencia de un gas que contienen oxígeno. En algunos casos, puede ser deseable calentar en un medio que tiene una baja concentración de oxígeno. Este tipo de procedimiento se puede usar para eliminar parcial o completamente la plantilla del sistema de poros intracristalino. En otros casos, particularmente 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.

Una vez se ha eliminado la plantilla del tamiz molecular o catalizador de silicoaluminofosfato que contiene el tamiz molecular de silicoaluminofosfato, se pone en contacto el material hidrocarbonado con el tamiz molecular de silicoaluminofosfato en la zona de pre-tratamiento. La zona de pre-tratamiento se hace funcionar en condiciones efectivas para formar un co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático con al menos un único anillo en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato. Después de que se ha formado un co-catalizador de hidrocarburo integrado, el tamiz molecular de silicoaluminofosfato se pone en contacto con el material base de oxigenado en una

ES 2 274 870 T3

zona de reacción en condiciones efectivas para transformar el oxigenado en un producto que contiene olefina. Una vez el catalizador se pre-trata y se forma el co-catalizador de hidrocarburo integrado en la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, se puede dejar estar algún tiempo en ausencia de alimentación de hidrocarburo u oxigenado. Sin embargo, es preferible mantener el catalizador pre-tratado en un ambiente inerte si va a pasar un tiempo prolongado antes de que el catalizador pre-tratado se ponga en contacto con la alimentación de oxigenado.

El material hidrocarbonado puesto en contacto con e introducido en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato debe ser suficientemente pequeño para ser adsorbido en la estructura marco porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato. En general, el material hidrocarbonado comprenderá al menos un compuesto hidrocarbonado que tiene un diámetro cinético menor que el tamaño de la abertura de la boca de los poros del tamiz molecular de SAPO.

El material hidrocarbonado que se pone en contacto con o se introduce en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato debe ser capaz de transformarse en un co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático de un único anillo. La composición aromática deseada 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 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 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 0,15 y 0,7.

Es deseable que un co-catalizador de hidrocarburo integrado, que es un compuesto aromático de un único anillo, esté presente en la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato en una cantidad efectiva para mejorar la transformación de la alimentación de oxigenado a producto olefina, particularmente a una concentración efectiva para mejorar la selectividad a etileno y/o propileno. El co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático de un único anillo puede ser parte de una composición de hidrocarburos en la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, y la composición de hidrocarburos, que comprende el co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático de un único anillo, estará presente del 0,1% en peso al 23% en peso sobre la base del peso total del tamiz molecular de silicoaluminofosfato.

El hidrocarburo se introduce en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato poniendo en contacto el tamiz molecular o catalizador de silicoaluminofosfato que contienen el tamiz molecular de silicoaluminofosfato con el hidrocarburo en una zona de pre-tratamiento en condiciones efectivas para formar una composición que comprende un co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático de al menos un único anillo en la estructura molecular del tamiz molecular de silicoaluminofosfato. En la zona de pre-tratamiento, las condiciones son tales que una cantidad de un co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático de un único anillo se formará en la estructura porosa del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, el cual es efectivo para mejorar la selectividad a etileno o propileno en un procedimiento de reacción de oxigenado a olefina. Se puede esperar que aumente la actividad de un catalizador pre-tratado para la transformación del oxigenado en un factor de al menos 20% con relación a un catalizador sin tratar. Se puede esperar que aumente la selectividad a etileno o propileno de un catalizador pre-tratado en la reacción de transformación del oxigenado al menos 2% en peso. Preferiblemente, el co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático de un único anillo ocupará al menos 0,1% en volumen de la estructura porosa; más preferiblemente, al menos 10% en volumen; lo más preferible, al menos 25% en volumen de la estructura molecular porosa.

En general, la temperatura en la zona de pre-tratamiento será menor que la temperatura en la zona de reacción. Deseablemente, habrá un diferencial de temperatura entre la zona de reacción y la zona de pre-tratamiento mayor que o igual a 10°C, preferiblemente mayor que o igual a 25°C, más preferiblemente mayor que o igual a 50°C, lo más preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 100°C.

En una realización preferida, la temperatura en la zona de pre-tratamiento no será mayor que 450°C, más preferiblemente no mayor que 400°C, lo más preferiblemente no mayor que 350°C. El intervalo preferido de funcionamiento en la zona de pre-tratamiento está entre 150°C y 450°C, más preferiblemente entre 200°C y 400°C, lo más preferiblemente entre 250°C y 350°C.

La zona de pre-tratamiento puede estar incluida en un recipiente de pre-tratamiento separado, o en un recipiente del reactor donde tiene lugar la transformación catalítica de oxigenado a olefina. En una realización preferida, se usará un recipiente de pre-tratamiento separado. Típicamente, el recipiente de pre-tratamiento será un reactor de lecho fluido auxiliar asociado con el reactor de transformación del oxigenado y con el sistema regenerador. El reactor auxiliar es

capaz de recibir de forma continua al catalizador procedente del regenerador y posteriormente suministrar catalizador pre-tratado al reactor de transformación del oxigenado.

5 Cuando se lleva a cabo el pre-tratamiento en el mismo recipiente en el que tiene lugar la transformación catalítica del oxigenado a olefina, se deberán mantener dos zonas de temperatura separadas con el fin de conseguir la introducción apropiada del hidrocarburo y la formación de un co-catalizador de hidrocarburo integrado que es un compuesto aromático con al menos un único anillo en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato. Esto se puede conseguir introduciendo el catalizador que se ha de pre-tratar en una zona del reactor de transformación del oxigenado con un conjunto de condiciones en ausencia del oxigenado de alimentación, y posteriormente introducir el catalizador pre-
10 tratado y cualquier hidrocarburo de pre-tratamiento sin reaccionar en una zona de transformación del oxigenado en comunicación fluida con la zona de pre-tratamiento. El oxigenado de alimentación se introduce después en la zona de transformación del oxigenado en condiciones que lleven a cabo la reacción de transformación del oxigenado. Se pueden mantener condiciones diferentes en las dos zonas mediante el control de las condiciones en las que se introducen el catalizador y las alimentaciones, incluyendo temperatura, presión o fase. Opcionalmente, cada zona puede
15 comprender funciones de calentamiento o enfriamiento tales como serpentines de vapor o de agua fría.

Después del pre-tratamiento, el tamiz molecular o catalizador de silicoaluminofosfato que contiene el tamiz molecular de silicoaluminofosfato se pone en contacto con la alimentación que contienen un oxigenado, y opcionalmente un diluyente o una co-alimentación, en condiciones de proceso efectivas para producir un producto que contiene olefina. La reacción de oxigenado a olefina se lleva a cabo en una zona de reacción, y la zona de reacción está contenida en un reactor catalítico.

Típicamente, la alimentación de oxigenado se pone en contacto con el catalizador cuando el oxigenado está en fase vapor. De forma alternativa, el procedimiento 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.

Generalmente las olefinas se pueden producir en un amplio intervalo de temperaturas. Un intervalo efectivo de
30 temperaturas de funcionamiento puede ser de 200°C a 700°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. Sin embargo, en esta invención el procedimiento de reacción de oxigenado a olefina se llevará a cabo a un diferencial de temperatura entre la zona de reacción y la zona de pre-tratamiento mayor que o igual a 10°C. Preferiblemente, el procedimiento de reacción se llevará a cabo en un intervalo de temperatura entre 350°C y 600°C, lo más preferiblemente entre 400°C y 550°C.

Ejemplos de reactores que se pueden usar en esta invención incluyen reactores de lecho fluido y reactores de flujo ascendente concurrente como se describen en "Free Fall Reactor", *Fluidization Engineering*, D. Kunii y O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Co. NY, 1977. Adicionalmente, se pueden usar los reactores de caída libre a contracorriente en el procedimiento de transformación, 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.

45 Cuando el reactor es un reactor de lecho fluido, se prefiere que el reactor tenga una región de flujo ascendente y una sección de lecho fluido denso. En esta realización, el catalizador regenerado se puede devolver a la parte del reactor por encima de la región de fase densa, inmediatamente por debajo de la región de fase densa, o en cualquier lugar entre aproximadamente el cuarto superior de la región de flujo ascendente y el cuarto inferior de la región de fase densa.

La reacción puede tener lugar a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1 h^{-1} a 1.000 h^{-1} . Según esta
50 invención, WHSV se define como el peso de oxigenado, y de cualquier hidrocarburo que se pueda añadir opcionalmente con la alimentación, por hora por peso del contenido de tamiz molecular de silicoaluminofosfato del catalizador. Los reactores preferidos son reactores de flujo ascendente en corriente y reactores de caída libre a contracorriente de tiempo de contacto corto en los que un material base de oxigenado se puede poner en contacto con un catalizador de tamiz molecular en un WHSV de al menos 20 h^{-1} , preferiblemente en el intervalo de 20 h^{-1} a 500 h^{-1} , y lo más
55 preferiblemente en el intervalo de 20 h^{-1} a 250 h^{-1} . Debido a que el catalizador o el material base puede contener otros materiales que actúen como inertes o diluyentes, el 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 de silicoaluminofosfato contenido en el catalizador.

60 Las presiones efectivas tanto para el procedimiento de pre-tratamiento como de reacción varían en el intervalo de 0,7 kPa a 3.450 kPa. Las presiones preferidas están en el intervalo de 69 kPa a 1.725 kPa, siendo el intervalo más preferido de 103 kPa a 1.380 kPa. Las presiones anteriores incluyen cualquier diluyente inerte o componente hidrocarbonado adicional, así como los compuestos oxigenados y/o sus mezclas con hidrocarburos.

65 El tiempo de residencia de la alimentación en la zona de reacción puede variar desde fracciones de un segundo a varias horas, determinado en gran parte por la temperatura de reacción, la presión, el catalizador de tamiz molecular de silicoaluminofosfato seleccionado, el WHSV, la fase (líquida o vapor), y las características de diseño del procedimiento.

En el procedimiento de esta invención, todo o parte del catalizador sufre desactivación como resultado de depósitos carbonosos que se forman en el catalizador durante la reacción de transformación de la olefina. Por lo tanto, el catalizador se regenera periódicamente poniéndolo en contacto con un medio de regeneración para eliminar todo o parte de tales depósitos carbonosos. 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 preferiblemente tiene lugar periódicamente o continuamente fuera del reactor retirando una parte del catalizador desactivado a un regenerador separado, y posteriormente re-introduciendo el catalizador regenerado en el reactor. La regeneración periódica puede tener lugar en los momentos y condiciones necesarios para mantener en el reactor un nivel de actividad de la totalidad del catalizador.

Según una de las realizaciones preferidas de esta invención, el catalizador que contiene al material carbonoso se regenera en condiciones efectivas para obtener un catalizador regenerado que tiene un contenido en material carbonoso menor que 2% en peso, preferiblemente menor que 1,5% en peso, y lo más preferiblemente menor que 1,0% en peso. Después de la regeneración, el catalizador se envía preferiblemente a la zona de pre-tratamiento.

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 retirarlo del regenerador, y después ambos se ponen en contacto con el material de hidrocarburo para formar una composición que comprende un co-catalizador de hidrocarburo integrado que puede ser un compuesto aromático de un único anillo. Sin embargo, el catalizador nuevo se puede pre-tratar independientemente del catalizador regenerado, o añadirlo directamente a la zona de reacción sin pre-tratamiento.

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 carbonosos acumulados que se produjeron durante la reacción catalítica. En el regenerador, el catalizador se puso en contacto con un medio de regeneración que contenía oxígeno y otros oxidantes. Ejemplos de otros oxidantes incluyen O_3 , SO_3 , N_2O , NO , NO_2 , N_2O_5 , y sus mezclas. Se prefiere suministrar O_2 en 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, los depósitos carbonosos se eliminan del catalizador durante el procedimiento de regeneración, formando un catalizador regenerado. El catalizador regenerado se envía después a la zona de pre-tratamiento para formar una composición aromática en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato, aunque algo del catalizador regenerado se puede enviar directamente a la zona de reacción para ponerlo en contacto catalítico con la alimentación. Las temperaturas de regeneración típicas están en el intervalo de 350°C a 800°C, deseablemente en el intervalo de 400°C a 750°C. Preferiblemente, la regeneración se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 450°C a 700°C.

Es deseable 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 recipiente del 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 , y gas de combustión.

Puede ser deseable enfriar al menos una parte del catalizador regenerado a una temperatura más baja antes de enviarlo a la zona de pre-tratamiento o a la zona de reacción. 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 deseable enfriarlo a una temperatura que es de 200°C más alta a 200°C más baja que la temperatura del catalizador retirado del reactor. Más deseablemente, se enfría a una temperatura de 10°C a 200°C más baja que la temperatura del catalizador retirado del depósito del reactor. Este catalizador enfriado después se puede enviar a la zona de pre-tratamiento o a la zona de reacción, o se puede enviar a reciclar de vuelta al regenerador. Introduciendo el catalizador enfriado en la zona de pre-tratamiento, la zona de reacción o el regenerador sirve para reducir la temperatura media en la zona de pre-tratamiento, zona de reacción o regenerador.

En una realización preferida de la invención, se mantiene una velocidad media superficial de gas mayor que aproximadamente 1 metro por segundo (m/s) en la zona de reacción. Preferiblemente, la velocidad media superficial de gas es mayor que aproximadamente 2 m/s. Más preferiblemente, la velocidad media superficial de gas está entre un intervalo de 2 m/s a 6 m/s.

Como se define en la presente memoria, la velocidad superficial de gas es el caudal volumétrico del material base (incluyendo oxigenado, hidrocarburo, y cualquier diluyente) dividido entre el área de la sección transversal de la zona de reacción. Debido a que el material base se transforma en producto olefina mientras fluye a través de la zona de reacción, el caudal volumétrico del material base varía a lo largo de la zona de reacción. Además, dependiendo del diseño del reactor, el área de la sección transversal de la zona de reacción también puede variar en cualquier punto

dado del reactor. Por lo tanto, la velocidad media superficial del gas como se usa en la presente memoria representa la velocidad media superficial del gas por toda la zona de reacción.

Cuando la velocidad media superficial del gas es mayor que aproximadamente 1 m/s, se minimiza el retro-mezclado de los gases en la reacción. Esto aumenta la selectividad a las olefinas ligeras deseadas, es decir, etileno y/o propileno, y aumenta la aproximación al comportamiento de flujo pistón de los gases que fluyen a través de la zona de reacción. El perfil de velocidad en una sección transversal dada de la zona de reacción es aproximadamente uniforme y existe poca difusión axial o retro-mezclado de los elementos del fluido. El comportamiento de flujo pistón ideal tiene lugar cuando los elementos del compuesto reaccionante del fluido homogéneo se mueven a través de una zona de reacción conforme el pistón se mueve paralelo al eje del reactor.

Con el fin de mantener el comportamiento de flujo pistón, así como de conseguir condiciones relativamente isotermas en la zona de reacción, puede ser beneficioso recircular una parte del catalizador que sale de la zona de reacción para volver a ponerlo en contacto con la alimentación. Esta recirculación puede tener lugar en la zona de reacción o fuera de la zona de reacción. La recirculación del catalizador sirve para disminuir el diferencial de temperatura en la zona de reacción absorbiendo una parte del calor generado por la reacción de transformación. El diferencial de temperatura de la zona de reacción es el cambio en la temperatura desde la entrada a la salida de la zona de reacción. La salida es la parte de la zona de reacción en la que los compuestos reaccionantes (alimentación, catalizador y productos) pasan desde la zona de reacción a una zona de liberación del catalizador. En esta realización preferida, el diferencial de temperatura a través de la zona de reacción es menor que 120°C, que es el límite práctico de lo que podría considerarse próximo a las condiciones isotermas en un sistema de funcionamiento en continuo. Preferiblemente, el diferencial de temperatura se mantiene menor que 100°C. Más preferiblemente, el diferencial de temperatura es menor que 30°C.

Deseablemente, el catalizador se recircula para ponerlo en contacto con la alimentación. Preferiblemente, la tasa de catalizador, que comprende tamiz molecular y otros materiales tales como agentes aglutinantes, agentes de carga, etc., que se recircula para ponerlo en contacto con la alimentación, es de 1 a 100 veces la tasa de alimentación total de alimentación de oxigenados al reactor. Más preferiblemente, la tasa de catalizador que se recircula para volver a ponerlo en contacto con la alimentación es de 10 a 80 veces la tasa de alimentación total de oxigenados al reactor, y lo más preferiblemente de 10 a 50 veces. En un procedimiento que incluye un regenerador separado, al menos una parte del catalizador en el reactor deseablemente se retira para regeneración y se retro-circula al reactor a una tasa de 0,1 veces a 10 veces la tasa de alimentación total de oxigenados al reactor. Preferiblemente, la tasa de recirculación es 0,2 a 5 veces la tasa de alimentación total de oxigenados al reactor, más preferiblemente 0,3 a 3 veces. En una realización preferida de la invención, el catalizador procedente del regenerador se transforma en un catalizador que comprende un co-catalizador de hidrocarburo integrado que puede ser un compuesto aromático de al menos un único anillo, y el catalizador transformado se envía a la zona de reacción del oxigenado.

Es deseable usar las olefinas producidas mediante esta invención para hacer poliolefinas, particularmente polietileno y polipropileno. Las olefinas producidas según esta invención son particularmente altas en contenido de etileno y propileno, con una elevada selectividad hacia etileno. Los productos olefina de esta invención se identifican como hidrocarburos C₂-C₄, incluyendo etileno, propileno y butileno.

Las olefinas producidas mediante esta invención se pueden separar fácilmente, debido a la baja cantidad de subproductos indeseables producidos, y las olefinas separadas se pueden transformar en poliolefinas. 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; and 4.243.691. 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 funcionamiento preferido está entre 50°C y 240°C y la reacción se puede llevar a cabo a presión baja, media o alta, siendo cualquiera en el intervalo de 100 kPa a 20.000 kPa. Para los procedimientos que se llevan a cabo en disolución, se puede usar un diluyente inerte, y el intervalo de presiones de operación preferido está entre 1.000 kPa y 15.000 kPa, con un intervalo de temperaturas preferido entre 120°C y 230°C. Para los procedimientos en fase gaseosa, se prefiere que la temperatura esté generalmente en un intervalo de 60°C a 160°C, y que la presión de funcionamiento esté entre 500 kPa y 5.000 kPa.

Esta invención se entenderá mejor con referencia a los siguiente 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

(a) Índice de actividad del catalizador

Se determinó el índice de actividad del catalizador (k/k_{ini}) para la transformación del metanol a 250°C y 275,8 kPa usando el aparato mostrado esquemáticamente en la Fig. 1. Los valores de k_{ini} y k se determinaron como sigue.

ES 2 274 870 T3

Se cargaron 50 mg de catalizador SAPO-34 (Si/Al = 0,19) pre-calcinado y activado en un tubo de vidrio Pyrex, diámetro externo de 12 mm por longitud de 120 mm. El catalizador se activó haciendo fluir He a 450°C durante 1 hora. El tubo de vidrio se fijó a una línea de vacío y se hizo vacío. El catalizador se deshidrató calentando el catalizador a 250°C durante 1 h a vacío. La presión final fue generalmente menor que 10^{-2} torr y la temperatura final fue 250°C.

Después de la deshidratación del catalizador, se pasó un pulso de 3 microlitros de metanol a través del lecho del catalizador y se determinó la transformación del metanol analizando una parte de los productos por cromatografía de gases. Posteriormente, se añadieron pulsos adicionales de 3 microlitros de metanol cada seis minutos y se determinó la transformación del metanol. Asumiendo unas cinéticas de reacción de primer orden, la constante de velocidad k_{ini} y k fueron proporcionales a $-\ln(1-\text{transformación})$. Por lo tanto, el índice de actividad catalítica se determinó mediante la siguiente ecuación: $k/k_{ini} = \ln(1-\text{transformación})/\ln(1-\text{transformación después del primer pulso de metanol})$.

(b) Ejemplos

En el procedimiento general, el tamiz molecular de SAPO-34 se puso en contacto con acetona, 2-buteno, y metanol, respectivamente. En cada caso, se cargó 1,0 g de catalizador calcinado en un tubo de vidrio Pyrex, diámetro externo de 12 mm por longitud de 120 mm. El tubo de vidrio se fijó a una línea de vacío y se hizo vacío. El catalizador se deshidrató calentando el catalizador a 200°C durante 1 h a vacío. La presión final fue generalmente menor que 10^{-2} torr.

Después de la deshidratación del catalizador, los hidrocarburos se pusieron en contacto con el catalizador a temperatura ambiente. Se midió la carga exacta de hidrocarburos por medio de un manómetro de capacitancia con una carga de 6% en peso sobre la base de CH_2 . La muestra después se aisló de la línea de vacío y se calentó a 300°C y la temperatura de la muestra se mantuvo a 300°C durante 0,5 h. El contenido de hidrocarburos del catalizador se determinó usando un analizador LECO C-200. Los resultados indican que había aproximadamente 1-3% en peso de co-catalizador de hidrocarburo integrado en el catalizador en cada caso.

Ejemplo 1

Se analizó el tamiz molecular de silicoaluminofosfato generado mediante el procedimiento experimental anterior usando SSNMR. El espectro de SSNMR se obtuvo usando excitación de ^{13}C por un único pulso, con desacoplamiento de ^1H de alta potencia durante la adquisición.

Se usaron pulsos $\Pi/2$ para la excitación de la señal del carbono, y los tiempos de reciclado entre pulsos fueron de 20 segundos. Típicamente, se hizo promedio de las señales de 200 adquisiciones (o más) para obtener el espectro. Las velocidades de rotación en el ángulo mágico fueron típicamente de 8 kHz. Todos los desplazamientos químicos se informan relativos a TMS a 0 ppm, usando calibración externa en hexametil-benceno (17,4 ppm frente a TMS).

El espectro para la acetona-1,2,3- ^{13}C usada como un hidrocarburo de pre-tratamiento en un catalizador SAPO-34 a 250°C y 260 torr se muestra en la Fig. 2. Había aproximadamente 3% en peso de co-catalizador de hidrocarburo integrado que comprendía depósitos carbonosos en el catalizador pre-tratado después de eliminar a vacío el material de pre-tratamiento. La presencia de señales resueltas a 134-138 ppm y 19-21 ppm confirman que se forman compuestos aromáticos metil sustituidos en este esquema de preparación. En particular, el espectro demuestra que existe una mezcla de compuestos aromáticos de un único anillo alquilados en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato. Los desplazamientos químicos para los grupos metilo observados a 19 y 21 ppm, y las señales de aromáticos a 126, 129, 135 y 138 ppm, sustentan la existencia de especies aromáticas alquiladas. Adicionalmente, la intensidad integrada relativa de la región alifática comparada con la región aromática es 0,366. La relación esperada para la intensidad entre las señales de alifáticos a aromáticos para trimetil-bencenos es 0,500. Así, el valor observado de 0,366 es indicativo de una composición en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende primordialmente xilenos y trimetil-bencenos.

El espectro para metanol- ^{13}C como un hidrocarburo de pre-tratamiento para un catalizador SAPO-34 se muestra en la Fig. 3. El espectro superior, marcado "como se preparó", muestra la muestra pre-tratada a 300°C y 260 torr, inmediatamente después de eliminar a vacío el hidrocarburo de pre-tratamiento en el recipiente de pre-tratamiento. La intensidad relativamente alta y la distribución de las señales alifáticas en la región 0-50 ppm junto con una relación entre la intensidad de las señales de alifáticos a aromáticos relativamente alta indica la presencia de moléculas sustancialmente alifáticas unidas a compuestos aromáticos en los poros del tamiz molecular de silicoaluminofosfato, y representa el producto naciente de la reacción de transformación del oxigenado a esa temperatura. El espectro de en medio muestra la misma muestra después de 1 hora a 450°C en flujo de helio a 275,8 kPa en ausencia de cualquier hidrocarburo de pre-tratamiento o alimentación de oxigenado. En estos casos, se han eliminado los compuestos alifáticos no unidos a compuestos aromáticos de un único anillo, revelando los compuestos aromáticos de un único anillo formados en el tamiz molecular de silicoaluminofosfato. Tiempos más largos de exposición en ausencia de materiales de pre-tratamiento reducen la relación entre las intensidades de las señales de alifáticos a aromáticos, por ejemplo, del caso del espectro de en medio al caso del espectro de abajo, indicativo de la desalquilación de las especies aromáticas de un único anillo.

Ejemplo 2

La producción de olefinas ligeras se llevó a cabo mezclando 50.0 mg de un SAPO seleccionado con 1,0 gramo de carburo de silicio. La mezcla resultante se colocó después en un reactor tubular de acero inoxidable de 12,7 mm (diámetro exterior) número 304, que tenía un espesor de pared de 1,6 mm. El reactor tubular se envolvió con cinta de calentamiento eléctrico. Se colocó un termopar en contacto directo con el catalizador para la medida de la temperatura.

Se introdujo material base de metanol puro en el reactor tubular por medio de una válvula de inyección Valco de cuatro vías con un volumen fijo de 3 μl al mismo tiempo que una corriente de diluyente de helio. La presión y la temperatura empleada en el ejemplo fueron 275,8 kPa y 450°C respectivamente. Se recogió el efluente procedente del reactor tubular después de cada pulso de metanol usando una válvula Valco de seis vías con un bucle de muestra de 2 ml. La muestra de efluente recogida se analizó por cromatografía de gases (Hewlett Packard 6890) equipado con un detector de ionización de llama. La columna cromatográfica usada fue una columna capilar de sílice fundida de 150 metros, 0,25 mm (diámetro interno) (modelo número Petrocol DH 150). Entre los pulsos de 3 μl de material base de metanol, se pasó a través del reactor 50 ml/min de helio puro en las mismas condiciones. Cada punto mostrado en las Fig. 3 y 4 representa los resultados de la reacción de transformación del oxigenado para cada cinco pulsos consecutivos de material base de metanol a través del catalizador examinado.

La Fig. 4 muestra la extensión de la transformación en una reacción de transformación de oxigenado con alimentación de metanol a 450°C y 275,8 kPa y WHSV de 25 h^{-1} utilizando el catalizador preparado a partir de acetona en el Ejemplo 1, comparado con el mismo tamiz molecular de SAPO-34 que no contiene compuestos aromáticos de un único anillo alquilados en las mismas condiciones de reacción de transformación del oxigenado. El aumento en la actividad para la transformación del metanol por el catalizador de la invención se ve en las etapas iniciales de la reacción.

La Fig. 5 muestra la selectividad a olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ en el mismo experimento que se describe para la Fig. 4. El aumento en la selectividad hacia la olefina preferente para la transformación del metanol por el catalizador de la invención, particularmente el aumento en la selectividad para etileno, muestra ser aproximadamente 10% en peso o mayor en cualquier punto del experimento.

La Tabla 1 muestra el aumento en la actividad catalítica después de que el tamiz molecular de SAPO-34 se cargase con un material carbonoso.

TABLA 1

Pretratamiento	Aumento de la actividad, k/k_{ini}	Material hidrocarbonado (% en peso)
Un pulso de 3 μl de metanol a 250°C	1	---
30 pulsos de 3 μl de metanol a 250°C	45	---
90 pulsos de 3 μl de metanol a 250°C	115	---
25 pulsos de 100 μl de propeno a 350°C	38	1,9
25 pulsos de 100 μl de 1-buteno a 350°C	67	---
4 pulsos de 100 μl de 1-buteno a 450°C	9	--
5 pulsos de 100 μl de 1-buteno a 350°C y 4 pulsos de 100 μl de 1-buteno a 450°C	40	---
25 pulsos de 100 μl de 2-buteno a 350°C	84	2,0
10 pulsos de 1 μl de 1-penteno a 350°C	36	1,1
10 pulsos de 1 μl de 3-hexeno a 350°C	24	---

REIVINDICACIONES

1. Un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino que comprende en su estructura porosa 0,1 a 23 por ciento en peso de compuestos aromáticos de un único anillo, teniendo dicho tamiz molecular un tamaño promedio de poros en el intervalo de 3,5 ángstroms a 5 ángstroms.
2. El tamiz molecular de la reivindicación 1, en el que los compuestos aromáticos de un único anillo ocupan al menos 10% en volumen, preferiblemente al menos 25% en volumen, de la estructura molecular porosa.
3. El tamiz molecular de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que los compuestos aromáticos de un único anillo son compuestos aromáticos de un único anillo alquil sustituidos.
4. El tamiz molecular de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el silicoaluminofosfato tiene un índice de actividad catalítica para la transformación del metanol a 250°C de al menos 2.
5. El tamiz molecular de la reivindicación 4, en el que el silicoaluminofosfato tiene un índice de actividad catalítica para la transformación del metanol a 250°C de al menos 10.
6. El tamiz molecular de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos aromáticos de un único anillo tienen un espectro de resonancia magnética nuclear en 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.
7. El tamiz molecular de la reivindicación 6, en el que la relación entre la intensidad del pico en la región de 18 ppm a 40 ppm y la intensidad del pico en la región de 120 ppm a 150 ppm no es mayor que 1,0.
8. El tamiz molecular de la reivindicación 7, en el que la relación entre la intensidad del pico en la región de 18 ppm a 40 ppm y la intensidad del pico en la región de 120 ppm a 150 ppm está entre 0,15 y 0,7.
9. El tamiz molecular de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato se selecciona 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 metales, y sus mezclas.
10. El tamiz molecular de la reivindicación 9, en el que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato es SAPO-34.
11. Un método para fabricar el tamiz molecular de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende introducir un hidrocarburo en la estructura porosa del tamiz molecular, poniendo en contacto el tamiz molecular con un hidrocarburo que tiene un diámetro cinético menor que el diámetro de la boca de los poros del tamiz molecular y formando los compuestos aromáticos de un único anillo en la estructura porosa del tamiz molecular.
12. El método de la reivindicación 11, en el que el hidrocarburo que se pone en contacto con el tamiz molecular de silicoaluminofosfato es un oxigenado.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en el que el contacto del tamiz molecular de silicoaluminofosfato con el hidrocarburo tiene lugar a una temperatura entre 200°C y 400°C, preferiblemente entre 250°C y 350°C.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el contacto del tamiz molecular de silicoaluminofosfato con el hidrocarburo comprende primero ponerlos en contacto a una temperatura menor y segundo ponerlos en contacto a una temperatura mayor.
15. El método de la reivindicación 14, en el que la diferencia entre la temperatura mayor y la temperatura menor es al menos 10°C.
16. El método de la reivindicación 14, en el que la diferencia entre la temperatura mayor y la temperatura menor es al menos 25°C.
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el hidrocarburo que se pone en contacto en dicho primer contacto es diferente al que se pone en contacto en dicho segundo contacto.
18. Un método para fabricar un producto olefina a partir de un material base de oxigenado, que comprende poner en contacto un tamiz molecular de silicoaluminofosfato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o preparado según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17 con un material base de oxigenado en condiciones efectivas para transformar el material base en el producto olefina.
19. Un método para fabricar un producto olefina a partir de un material base de oxigenado, que comprende fabricar un tamiz molecular mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17 en una zona de pre-tratamiento y

ES 2 274 870 T3

poner en contacto en una zona de reacción un material base de oxigenado con el tamiz molecular fabricado en la zona de pre-tratamiento para fabricar el producto olefina.

20. El método de la reivindicación 19, en el que la zona de pre-tratamiento está incluida en un recipiente del reactor,
5 la cual está separada de la zona de transformación del oxigenado.

21. El método de la reivindicación 19, en el que la zona de pre-tratamiento y la zona de transformación del oxigenado están en el mismo recipiente, y la zona de pre-tratamiento y la zona de transformación del oxigenado se mantienen como dos zonas separadas de temperatura.
10

22. El método de la reivindicación 21, en el que el tamiz molecular se introduce en la zona de pre-tratamiento en ausencia de oxigenado de alimentación.

23. El método de la reivindicación 21, en el que el diferencial de temperatura entre la zona de pre-tratamiento y la zona de transformación del oxigenado es mayor que o igual a 10°C.
15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

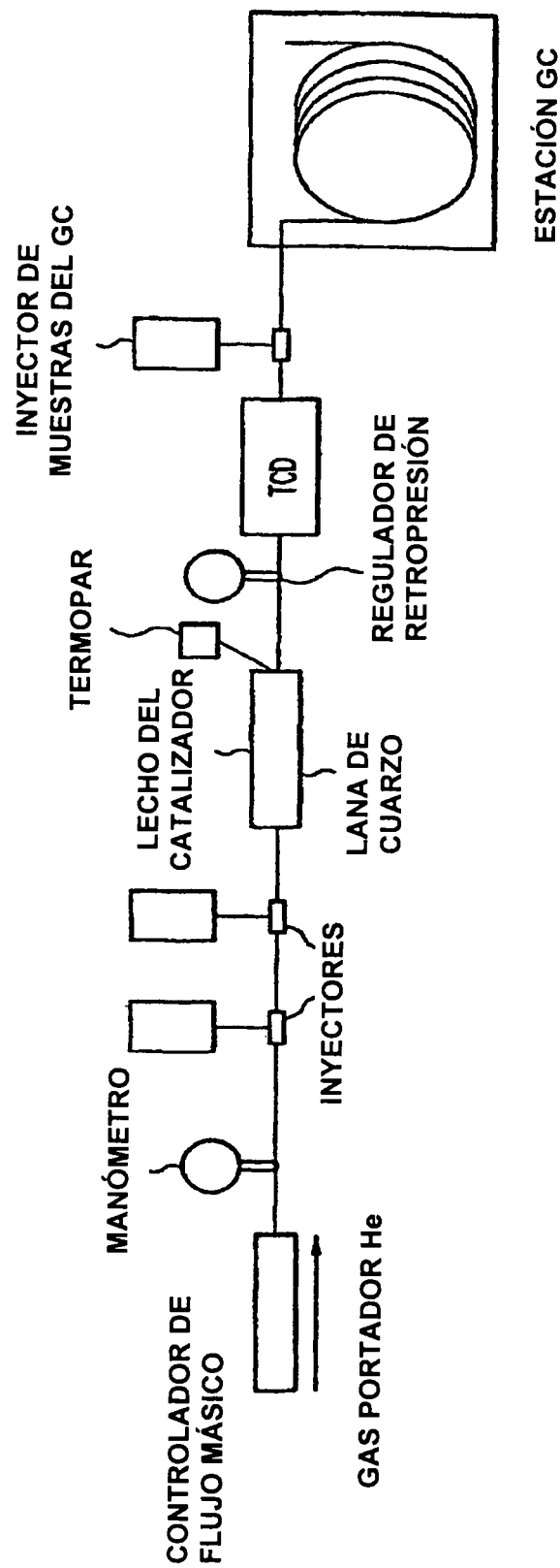


FIG.1

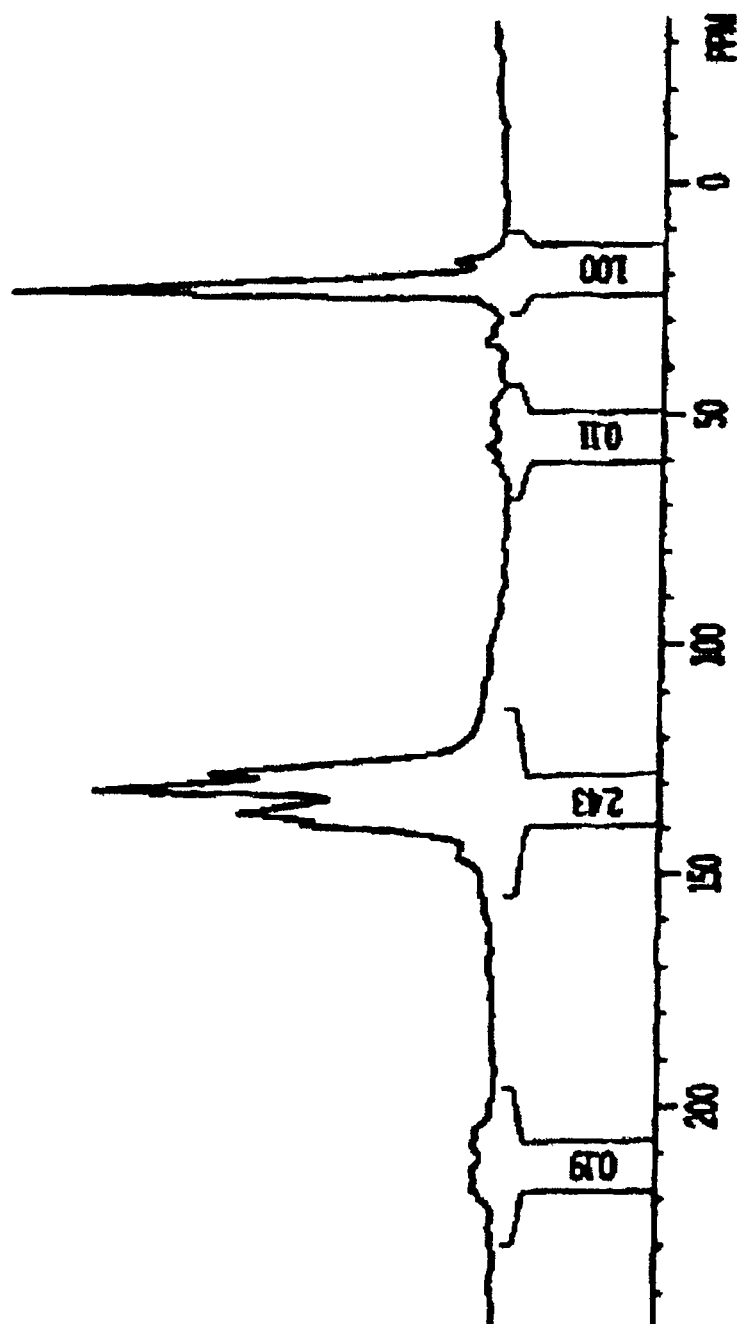
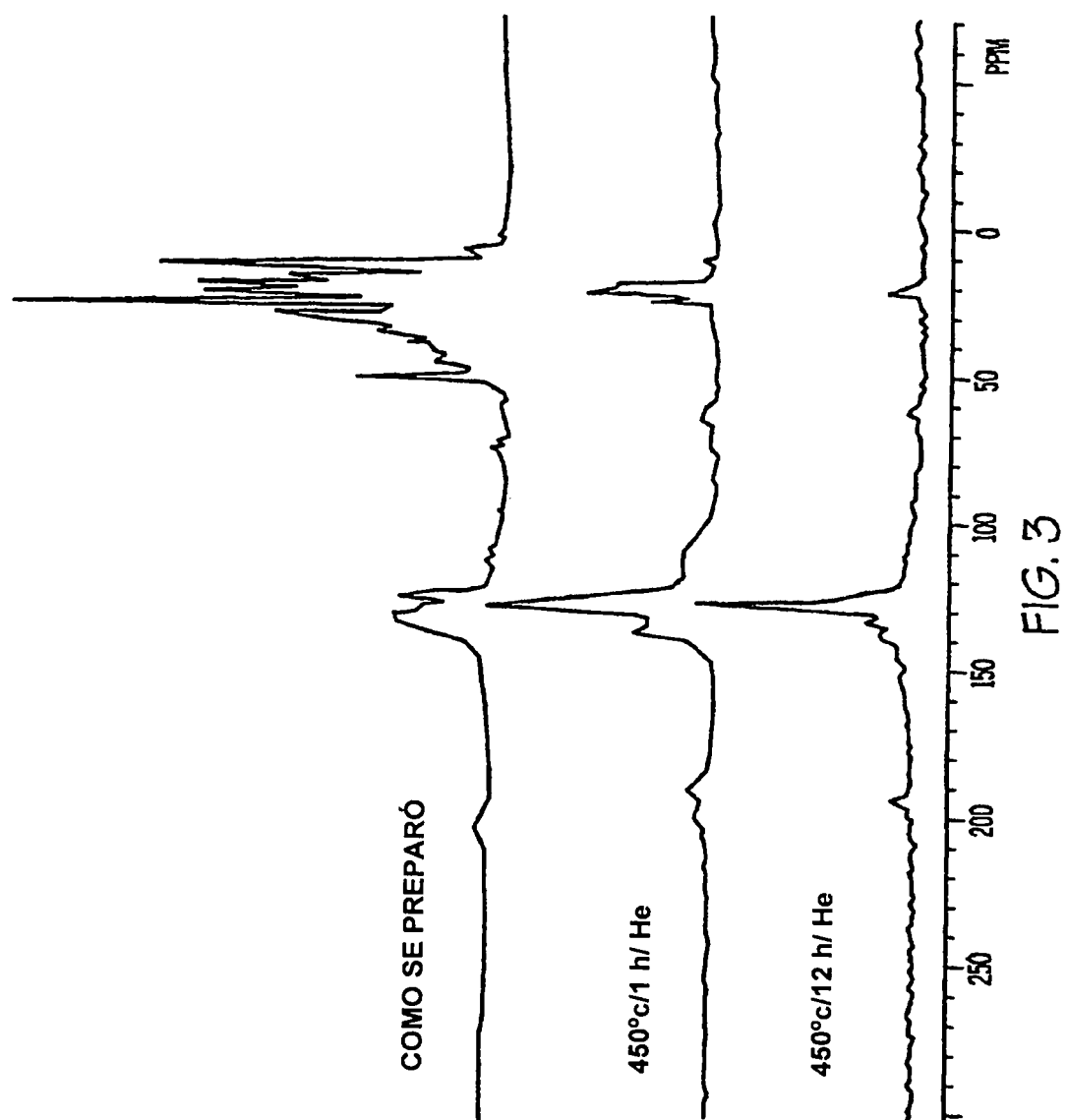


FIG. 2



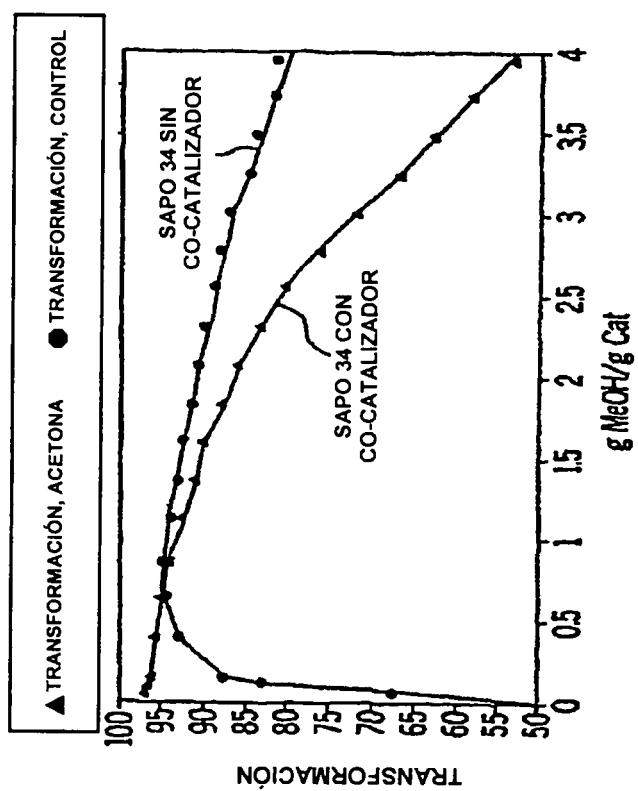


FIG. 4

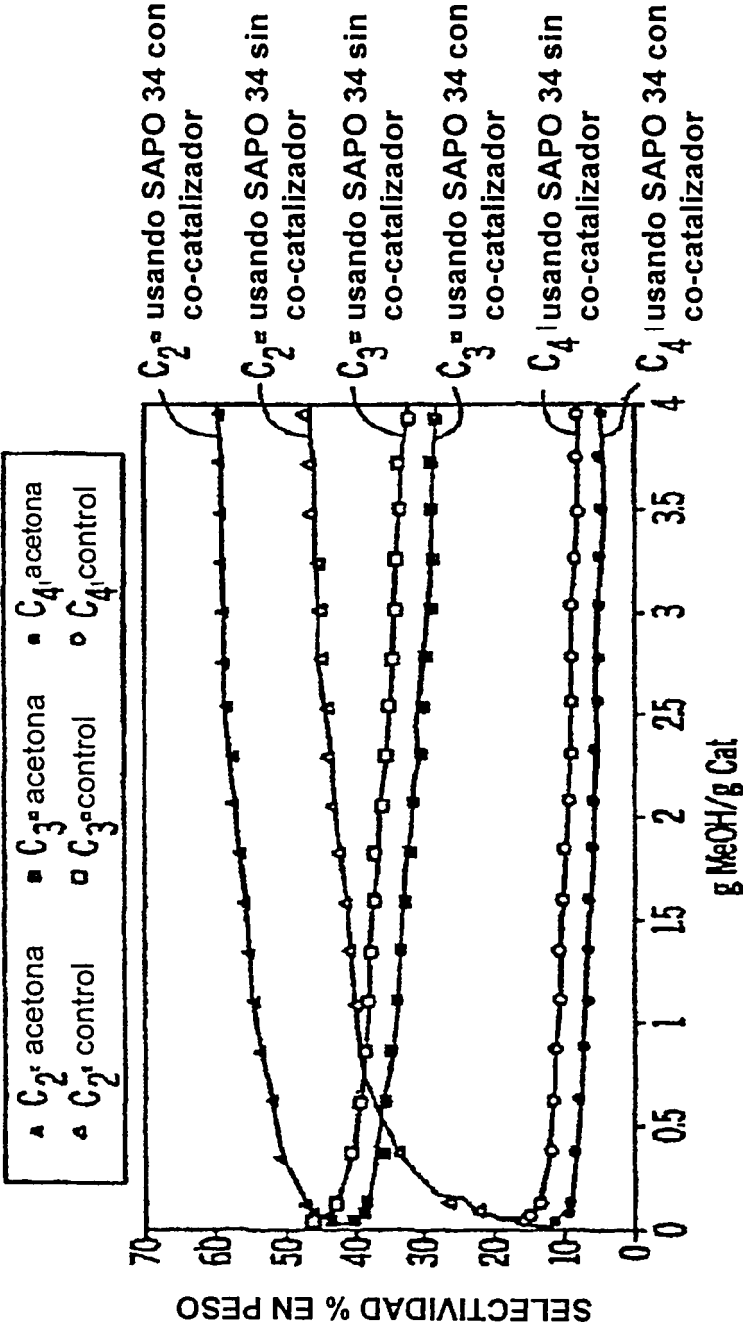


FIG. 5