



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 033**

51 Int. Cl.:
C07C 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03809516 .2**

96 Fecha de presentación : **05.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1562878**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Método para reducir los subproductos de descomposición en un sistema reactor de metanol a olefina.**

30 Prioridad: **21.10.2002 US 274739**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.07.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.07.2009

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

72 Inventor/es: **Jones, Jeffrey, P.;**
Clem, Kenneth, R.;
Vaughn, Stephen, N.;
Xu, Teng y
White, Jeffrey, P.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 324 033 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

Método para reducir los subproductos de descomposición en un sistema reactor de metanol a olefina.

5 **Campo de la invención**

Esta invención es un método para reducir los subproductos de descomposición del metanol en un sistema reactor de metanol a olefina. Más particularmente, la invención se ocupa de reducir la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales formando y/o revistiendo al menos una parte del sistema de vaporización e introducción de la alimentación, p.ej., la boquilla de introducción de la alimentación, con un material que reduce la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

Antecedentes de la invención

Las olefinas ligeras, definidas en la presente memoria como etileno y propileno, sirven como alimentaciones para la producción de numerosos productos químicos y polímeros importantes. Las olefinas ligeras se producen tradicionalmente pirolizando a presión alimentaciones de petróleo. Debido al limitado suministro y el creciente coste de las alimentaciones de petróleo, el coste de la producción de olefinas a partir de fuentes de petróleo se ha incrementado constantemente. Los esfuerzos para desarrollar y mejorar las tecnologías de producción de olefinas, particularmente las tecnologías de producción de olefinas ligeras, se han incrementado.

En un sistema de reacción de compuesto oxigenado a olefina (OAO), una materia prima que contiene un compuesto oxigenado es vaporizada e introducida en un reactor. Los ejemplos de compuestos oxigenados incluyen alcoholes tales como metanol y etanol, éter dimetílico, éter metiletilíco, formiato de metilo y carbonato de dimetilo. En un sistema de reacción de metanol a olefina (MAO), la materia prima que contiene el compuesto oxigenado incluye metanol. En el reactor, el metanol contacta con un catalizador bajo condiciones eficaces para crear olefinas ligeras deseables. Por regla general, se han usado catalizadores de tamiz molecular para convertir compuestos oxigenados en olefinas. Los catalizadores de tamiz molecular de silicoaluminofosfato (SAPO) son particularmente deseables en tales procedimientos de conversión, porque son altamente selectivos en la formación de etileno y propileno.

En un sistema reactor MAO típico, se pueden formar subproductos indeseables a través de reacciones secundarias. Por ejemplo, los metales de las paredes de los reactores convencionales pueden actuar como catalizadores en una o más reacciones secundarias. Si el metanol contacta con la pared metálica del reactor a suficiente temperatura y presión, el metanol se puede convertir en metano y/o otros subproductos indeseables. La formación de subproductos en un reactor MAO es indeseable por varias razones. Primero, se requiere un aumento de la inversión para separar y recuperar los subproductos de las olefinas ligeras deseadas. Adicionalmente, según se forman más subproductos, se sintetizan menos olefinas ligeras. En otras palabras, la producción de subproductos es indeseable porque la alimentación de metanol es consumida para producir los subproductos. Además, aunque la concentración relativa de subproductos de reacciones secundarias es generalmente muy baja, la cantidad total de subproductos producidos a escala industrial puede ser enorme. Por tanto, es deseable disminuir o eliminar la síntesis de subproductos en un sistema reactor MAO.

Los compuestos químicos que contienen azufre se han mostrado eficaces para desactivar o pasivar la superficie metálica de un reactor, reduciendo de este modo la formación de subproductos indeseables en el reactor. Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa publicada JP 01090136, de Yoshinari *et al.*, está dirigida a un método para impedir la descomposición de metanol o éter dimetílico y la formación de coque sulfurando la superficie metálica de un reactor. Más particularmente, el método incluye hacer reaccionar metanol y/o éter dimetílico en presencia de un catalizador por encima de 450°C en un reactor tubular hecho de hierro y/o níquel o acero inoxidable. La pared interior del reactor está sulfurada con un compuesto tal como disulfuro de carbono, disulfuro de hidrógeno o sulfuro de dimetilo. Adicionalmente, se puede añadir un compuesto de azufre a la alimentación.

Aunque los compuestos químicos pasivadores se han mostrado eficaces en la reducción de reacciones secundarias catalizadas por metales, la introducción de compuestos químicos desactivadores o pasivadores es problemática, porque estos compuestos químicos o sus productos de reacción deben ser separados del producto deseado. Por tanto, existe una necesidad de un método y sistema para reducir la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales en un sistema reactor MAO a la vez de minimizar o eliminar el uso de compuestos químicos desactivadores o pasivadores.

Compendio de la invención

Según la invención, se proporciona un método como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones acompañantes. La presente invención proporciona la capacidad de producir olefinas ligeras a la vez de reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales en un sistema de vaporización e introducción de la alimentación ("VIA"). Un sistema VIA es la zona del sistema reactor que empieza en el punto en el que al menos una parte de la materia prima está en un estado vaporizado y se extiende al punto en el que la materia prima

sale de la boquilla de introducción de la alimentación y entra en el reactor MAO. Como la corriente de olefina ligera resultante contiene menos subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales que la que se produce en sistemas reactores MAO convencionales, los costes de separación y purificación de la olefina pueden ser reducidos. La corriente de olefina purificada resultante es particularmente adecuada para el uso como alimentación en la fabricación de poliolefinas.

Una realización de la presente invención proporciona un método para formar olefinas ligeras a partir de una materia prima que contiene un compuesto oxigenado, que incluye dirigir la materia prima a través de una boquilla de introducción de la alimentación unida a un reactor MAO y que tiene una superficie interior, al menos una parte de la cual está formada de un primer material resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Como se define en la presente memoria, un material que es "resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales" es menos activo catalíticamente para la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales que el acero al carbono. Después de entrar en el volumen del reactor, el metanol de la materia prima contacta con un catalizador bajo condiciones eficaces para formar un efluente que comprende olefinas ligeras.

Opcionalmente, la temperatura de la materia prima y/o al menos una parte del sistema VIA es controlada con un material térmicamente aislante o un sistema de enfriamiento para reducir adicionalmente la cantidad de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales que se produce.

Breve descripción de los dibujos

Esta invención se entenderá mejor por referencia a la descripción detallada de la invención cuando se tome conjuntamente con los dibujos anexos, en los que:

La Fig. 1 ilustra un diagrama de flujo de un sistema reactor de metanol a olefina que incluye el sistema VIA y el reactor MAO;

La Fig. 2 ilustra una configuración de forrado de la boquilla de acuerdo con una realización de la presente invención; y

La Fig. 3 ilustra un sistema de forrado y enfriamiento de la boquilla de acuerdo con otra realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales en sistemas reactores, y en particular, en sistemas reactores de metanol a olefina (MAO). Cuando una materia prima que incluye un compuesto oxigenado tal como metanol contacta con una superficie metálica, p.ej., las paredes del reactor, a temperaturas y presiones relativamente altas, el compuesto oxigenado se descompone para formar los subproductos indeseables. El hierro y metales preciosos tales como platino y paladio son extremadamente activos para la descomposición del metanol a altas temperaturas. Los inventores han descubierto que además de reacciones secundarias catalizadas por metales que se producen en las paredes del reactor, se pueden producir reacciones secundarias catalizadas por metales antes de que la materia prima entre en el reactor. Antes de entrar en el reactor, la materia prima pasa a través de un sistema de vaporización e introducción de la alimentación ("VIA") en el que la materia prima es vaporizada al menos parcialmente por uno o más dispositivos de calentamiento, es hecha pasar a través de tuberías de alimentación a una boquilla o boquillas de introducción de la alimentación, y es introducida en el reactor. La superficie interior de al menos una parte del sistema VIA puede estar formada por metal, que absorbe calor del volumen del reactor, creando de este modo condiciones en el sistema VIA que son propicias a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

La presente invención proporciona un método para formar olefinas ligeras a partir de una materia prima que contiene un compuesto oxigenado, que comprende:

dirigir la materia prima a través de una boquilla de introducción de la alimentación unida a un reactor, en donde la boquilla de introducción de la alimentación tiene una superficie interior formada por una aleación metálica comprendida de al menos 20 por ciento en peso de cromo, o al menos 30 por ciento en peso de níquel, o al menos 2 por ciento en peso de aluminio, o menos que 50 por ciento en peso de hierro, o al menos dos por ciento en peso de cobre, o una superficie interior formada por un material aislante seleccionado del grupo que consiste en ladrillo refractario, silicato de calcio de alta temperatura, cerámicas de alúmina y sílice-alúmina, ladrillo y cemento de sílice diatomácea, y cargas; y

poner en contacto, en el reactor, la materia prima con un catalizador a una temperatura de 350°C a 600°C para formar un efluente que comprende las olefinas ligeras.

ES 2 324 033 T3

Al reducir la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales, el tiempo y costes asociados con la separación de estos subproductos del producto deseado pueden ser reducidos o eliminados, dando como resultado un ahorro comercial significativo.

5 El método también incluye, en una realización, mantener al menos una parte del sistema VIA, p.ej., la superficie interior de al menos una parte de la boquilla de introducción de la alimentación, y/o la materia prima contenida en la misma, a una temperatura eficaz para reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales en el sistema VIA. Preferiblemente, la temperatura de al menos una parte de las paredes interiores del sistema VIA será menor que la temperatura del reactor MAO. En una realización de la presente invención, 10 la temperatura de las paredes interiores de al menos una parte del sistema VIA, y/o la materia prima contenida en la misma, es mantenida por debajo de 400°C, 350°C, 300°C, 250°C, 200°C o por debajo de 150°C.

Alternativamente, como al menos una parte del sistema VIA, particularmente la superficie interior de al menos una parte del sistema VIA, está formada por la aleación metálica anterior, pueden ser toleradas temperaturas elevadas en el 15 sistema VIA de acuerdo con la presente invención. Por tanto, la presente invención está dirigida también a un método que incluye mantener al menos una parte del sistema VIA, p.ej., la superficie interior de al menos una parte de la boquilla de introducción de la alimentación, y/o la materia prima contenida en la misma, a una temperatura elevada. La temperatura elevada puede ser eficaz para sobrecalentar la materia prima. En una realización de la presente invención, la temperatura de las paredes interiores de al menos una parte del sistema VIA, y/o la materia prima contenida en la 20 misma, es mantenida por encima de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, o por encima de 650°C.

Los inventores han descubierto que según pasa la materia prima a través del sistema VIA, el compuesto oxigenado contacta con la superficie metálica interior de uno o más de los dispositivos de calentamiento, la boquilla o boquillas de introducción de la alimentación, y/o las tuberías que conectan los intercambiadores de calor con las boquillas 25 de introducción de la alimentación. En una reacción secundaria en el sistema VIA, la superficie metálica de los intercambiadores de calor, las tuberías y/o las boquillas de introducción de la alimentación actúan como catalizador a altas temperaturas y convierten algo del metanol de la materia prima en hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y/o grafito. Esta reacción secundaria se puede ilustrar como sigue:

30 Metal, Calor $29 \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow 54 \text{ H}_2 + 15 \text{ CO} + 7 \text{ CO}_2 + 2 \text{ CH}_4 + 5 \text{ C}$

La tendencia del sistema VIA a formar subproductos indeseables de reacciones secundarias catalizadas por metales es especialmente favorable porque la relación del área superficial del metal a la cantidad de materia prima es mucho 35 más alta en el sistema VIA que en el propio reactor MAO. La relación del área superficial del metal a la cantidad de materia prima es particularmente alta en montajes de boquillas de rociado y de tipo rejilla. En un montaje de boquilla de tipo rejilla, la materia prima es alimentada en un área bajo una rejilla, que puede ser plana o cónica, y que incluye preferiblemente una pluralidad de aberturas a través de las cuales pasa la materia prima según entra en el volumen del reactor. Adicionalmente, en los sistemas reactores MAO convencionales, la temperatura en el sistema 40 VIA es propicia para la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales porque el calor es transferido desde el material caliente en el reactor MAO hasta el sistema VIA. El área superficial aumentada de los montajes de boquillas de rociado y de tipo rejilla facilita la transferencia de calor desde el reactor hasta el sistema VIA.

45 Una parte de la boquilla de introducción de la alimentación puede extenderse hacia el volumen del reactor, aumentando adicionalmente la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. La temperatura dentro del volumen del reactor es generalmente mucho más alta que las temperaturas mínimas que son propicias a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. El calor del reactor MAO es transferido a la boquilla, que puede extenderse hacia el volumen del reactor. Esta transferencia de calor puede ser aumentada 50 significativamente si la boquilla sobresale hacia una zona de fase densa del reactor en la que partículas sólidas calentadas chocan continuamente con la superficie exterior de la boquilla. Por consiguiente, con los diseños de boquilla convencionales, la temperatura de la boquilla que contiene metal aumentará hasta temperaturas propicias para promover reacciones secundarias indeseables que son catalizadas por la superficie metálica interior calentada de la boquilla. Por tanto, la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales es particularmente un problema 55 en las boquillas de introducción de la alimentación.

Además, según contacta la materia prima con la superficie interior del sistema VIA a altas velocidades horarias espaciales ponderales y bajo condiciones extremas de temperatura, una parte de la superficie interior del sistema VIA puede descamarse o desprenderse del sistema VIA. Este desgaste facilita la descomposición de la materia prima que 60 contiene metanol a subproductos de reacciones secundarias. Este concepto, denominado a menudo “desmenuzamiento del metal”, se puede describir como una forma catastrófica de carburización. El fenómeno puede producir un desgaste rápido del metal, que produce agujeros y grietas según se desintegra el metal afectado en una mezcla de carbono en polvo y partículas metálicas. La corrosión por desmenuzamiento del metal ha impactado de manera negativa a la eficacia y productividad de procedimientos dentro de numerosas industrias: En sistemas reactores MAO, el desme- 65 nuzamiento del metal facilita la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales porque la relación del área superficial del metal al volumen de la materia prima aumenta según se va produciendo el desmenuzamiento del metal. De acuerdo con la presente invención, la incidencia del desmenuzamiento del metal puede ser reducida o eliminada revistiendo o formando al menos una parte del sistema VIA, particularmente la superficie interior

de al menos una parte del sistema VIA, de un material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

Haciendo referencia ahora a los dibujos, la Fig. 1 ilustra un sistema reactor MAO de acuerdo con una realización de la presente invención. El sistema reactor MAO incluye un sistema de vaporización e introducción de la materia prima, o sistema VIA, que está designado generalmente por el número 102, y un reactor MAO, que está designado generalmente por el número 104. Como se define en la presente memoria, el sistema 102 VIA es una zona del sistema reactor que empieza en el punto en el que al menos una parte de la materia prima está en un estado vaporizado y se extiende al punto en el que la materia prima sale de la boquilla de introducción de la alimentación y entra en el reactor MAO, como se ilustra en la Fig. 1. Al menos una parte del sistema VIA puede estar formada por uno o más metales o una aleación de metales para adaptarse a la temperatura y presión de la materia prima según es transportada al reactor.

En la Fig. 1, se muestra que una materia prima oxigenada líquida o corriente 108 de alimentación, que contiene un compuesto oxigenado tal como metanol, es dirigida hacia el dispositivo 106 de calentamiento, que calienta la materia prima hasta una temperatura justo por debajo, a o por encima del punto de burbuja de la materia prima. Opcionalmente, en la presente invención se puede implementar una serie de dispositivos de calentamiento para calentar gradualmente la materia prima en etapas, como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.121.504, de Kuechler *et al.* Si se implementa una serie de dispositivos de calentamiento en la presente invención, una serie de tuberías transferirá la materia prima entre los dispositivos de calentamiento hacia la boquilla de introducción de la alimentación. Las tuberías pueden estar formadas por un metal o aleación tal como acero para adaptarse a la temperatura y presión de la materia prima. Estas tuberías o conductos metálicos, además de las tuberías o conductos en las unidades de calentamiento individuales, pueden catalizar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Como resultado, los costes de separación se incrementan y la eficacia de la reacción disminuye.

Un experto habitual en la técnica reconocerá los diversos dispositivos de calentamiento conocidos en la técnica. Preferiblemente, el dispositivo de calentamiento es un intercambiador de calor de carcasa y tubo, en el que el medio de calentamiento puede ser el efluente 118 de producto, como se muestra en la Fig. 1, una corriente de integración del calor, p.ej., desde un purificador de agua o torre de enfriamiento, o cualquier otro material que tenga una temperatura más alta que la materia prima. Preferiblemente, el dispositivo 106 de calentamiento causará que al menos una parte de la corriente de la materia prima se vaporice. El punto en el cual al menos una parte de la materia prima se vaporiza se define en la presente memoria como la entrada 114 del sistema VIA. La entrada del VIA puede estar dentro del dispositivo 106 de calentamiento, la boquilla 112 de introducción de la alimentación o cualquier lugar entre los mismos.

Después de ser calentada en el dispositivo 106 de calentamiento, la materia prima calentada es dirigida a través de la tubería o tuberías 110 a una boquilla 112 de introducción de la alimentación. Las boquillas convencionales de introducción de la alimentación están formadas por un metal o aleación tal como acero al carbono. El metal o aleación puede actuar como catalizador en reacciones secundarias a temperaturas altas para formar subproductos indeseables. De acuerdo con la presente invención, la boquilla puede estar formada, al menos en parte, por un material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. En otra realización, la boquilla puede estar formada, al menos en parte, por un material que no promueve significativamente la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

La boquilla puede sobresalir hacia el volumen del reactor MAO, como se ilustra en las Figs. 1-3. Alternativamente, la parte de la boquilla adyacente al reactor puede estar orientada a ras de la superficie interior de la pared del reactor. La materia prima calentada pasa a través de la boquilla 112 de introducción de la alimentación y entra en el reactor 104 MAO.

La presión en el reactor MAO puede ser menor que la presión de la materia prima dentro del sistema VIA, y la temperatura dentro del reactor MAO puede ser mucho más alta que la temperatura en el sistema VIA. Por consiguiente, una parte o la totalidad de la materia prima calentada se puede vaporizar según sale de la boquilla de introducción de la alimentación y entra en el reactor MAO. El punto en el que la materia prima sale de la boquilla 112 de introducción de la alimentación y entra en el reactor 104 MAO se define en la presente memoria como la salida 116 del sistema VIA.

En el reactor 104 MAO, el metanol de la corriente de alimentación contacta con un catalizador de tamiz molecular bajo condiciones eficaces para formar un producto olefínico que sale del reactor en el efluente 118 de producto. Como se indicó anteriormente, el efluente 118 de producto del reactor 104 MAO puede ser dirigido hacia el intercambiador 106 de calor con el fin de calentar la corriente 108 de alimentación. Como se muestra en la Fig. 1, después de que el efluente 118 de producto ha calentado la corriente 108 de alimentación, puede ser dirigido en la tubería 120 a un sistema de separación y purificación del producto (no mostrado). Alternativamente, el efluente de producto es dirigido hacia el sistema de separación y purificación del producto sin ser dirigido primero a un intercambiador de calor.

En una realización de la presente invención, al menos una parte del uno o más dispositivos de calentamiento, las tuberías de alimentación y/o las boquillas de introducción de la alimentación están formada, al menos en parte, por un material que no promueve sustancialmente, p.ej., es resistente a, la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales, como se describió anteriormente. El material puede ser un metal elemental, una aleación o un no metal.

ES 2 324 033 T3

La composición del material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales, y que puede ser implementado en cualquier parte del sistema VIA, será descrita ahora en mayor detalle. En una realización, al menos una parte del sistema VIA está formada por una aleación que contiene al menos 10 por ciento en peso de níquel, preferiblemente al menos 30 por ciento en peso de níquel, más preferiblemente al menos 50 por ciento en peso de níquel y lo más preferiblemente 60 por ciento en peso de níquel. En contraste, las boquillas convencionales de introducción de la alimentación, p.ej., formadas por acero al carbono, contienen por regla general menos que 10 por ciento en peso de níquel. Las aleaciones que contienen níquel son deseables porque se forma óxido de níquel en la superficie interior de la al menos una parte del sistema VIA. La capa de revestimiento de óxido de níquel sobre la superficie interior de la al menos una parte del sistema VIA es particularmente resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a partir de una materia prima que contiene metanol. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 10 por ciento en peso de níquel incluyen 263, 276, 302, 304, 305, 308, 309, 310, 314, 316, 317, 321, 330, 347, 409, 600, 601, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, 800, 803, 825, 864, 904, CF-3, CF-8M, CH-20, CK-20, DS, HH, y HK. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 30 por ciento en peso de níquel incluyen 263, 276, 330, 400, 409, 600, 601, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, 800, 803, 825, 864, DS, y TD. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 50 por ciento en peso de níquel incluyen 263, 276, 400, 600, 601, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, y TD. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 60 por ciento en peso de níquel incluyen 400, 600, 601, 602CA, 625LCF, 693, 754, 758, y TD.

Adicional o alternatively, la aleación contiene al menos 20 por ciento en peso de cromo, preferiblemente al menos 25 por ciento en peso de cromo, más preferiblemente al menos 30 por ciento en peso de cromo y lo más preferiblemente al menos 40 por ciento en peso de cromo. En contraste, las boquillas convencionales de introducción de la alimentación formadas por acero al carbono contienen por regla general menos que 20 por ciento en peso de cromo. Las aleaciones que contienen cromo son deseables porque se forma óxido de cromo en la superficie interior de la al menos una parte del sistema VIA. La capa de revestimiento de óxido de cromo sobre la superficie interior de la al menos una parte del sistema VIA es particularmente resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a partir de una materia prima que contiene metanol. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 20 por ciento en peso de cromo incluyen 309, 310, 329, 442, 446, 904L, 754, TD, 758, 693, 602CA, 625 LCF, 601, 690, 671, 617, 263, 825, 803, 800, 864, 956 y 2205. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 25 por ciento en peso de cromo incluyen 310, 329, 758, 693, 602CA, 690, 671, y 803. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 30 por ciento en peso de cromo incluyen 758 y 671. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 40 por ciento en peso de cromo incluyen 671.

Adicional o alternatively, la aleación contiene al menos 2 por ciento en peso de aluminio, preferiblemente al menos 4 por ciento en peso de aluminio. En contraste, las boquillas convencionales de introducción de la alimentación formadas por acero al carbono contienen menos que 2 por ciento en peso de aluminio. De acuerdo con la presente invención, se puede implementar también aluminio elemental o un metal similar, p.ej., paladio, en la al menos una parte del sistema VIA si la temperatura y condiciones del reactor son mantenidas por debajo de un nivel que funda o rompa la al menos una parte del sistema VIA. El aluminio es particularmente eficaz en reducir la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a partir de una materia prima que contiene metanol. Las aleaciones que contienen aluminio son deseables porque se forma óxido de aluminio en la superficie interior de la al menos una parte del sistema VIA. La capa de revestimiento de óxido de aluminio sobre la superficie interior de la al menos una parte del sistema VIA es particularmente resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a partir de una materia prima que contiene metanol. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 2 por ciento en peso de aluminio incluyen 602CA, 693 y 956. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 4 por ciento en peso de aluminio incluyen 956.

El hierro es un ejemplo no limitante de un metal que es particularmente indeseable debido a su eficacia en formar subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a altas temperaturas. Por tanto, de acuerdo con otra realización de la presente invención, la aleación contiene adicional o alternatively menos que 70 por ciento en peso de hierro, preferiblemente menos que 50 por ciento en peso de hierro, más preferiblemente menos que 30 por ciento en peso de hierro, más preferiblemente menos que 10 por ciento en peso de hierro, y lo más preferiblemente menos que 5 por ciento en peso de hierro. En contraste, las boquillas convencionales de introducción de la alimentación formadas por acero al carbono contienen más que 70 por ciento en peso de hierro. El hierro es un material particularmente indeseable en el sistema VIA porque el hierro cataliza la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a partir de una materia prima que contiene metanol. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen menos que 70 por ciento en peso de hierro incluyen 263, 276, 330, 400, 600, 601, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, 800, 803, 825, 864, DS, y TD. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen menos que 50 por ciento en peso de hierro incluyen 263, 276, 330, 400, 600, 601, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, 800, 803, 825, 864, DS, y TD. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen menos que 30 por ciento en peso de hierro incluyen 276, 400, 600, 601, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, 825, y TD. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen menos que 10 por ciento en peso de hierro incluyen 276, 400, 600, 602CA, 617, 625LCF, 671, 690, 693, 754, 758, 825, y TD. Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen menos que 5 por ciento en peso de hierro incluyen 400, 617, 625LCF, 671, 693, 754, 758, 825, y TD.

Adicional o alternatively, la aleación contiene al menos 2 por ciento en peso de cobre, preferiblemente al menos 15 por ciento en peso de cobre, y más preferiblemente al menos 35 por ciento en peso de cobre. En contraste, las boquillas convencionales de introducción de la alimentación formadas por acero al carbono contienen cantidades

ES 2 324 033 T3

indetectables de cobre. De acuerdo con la presente invención, se puede implementar también aluminio elemental en la al menos una parte del sistema VIA si la temperatura y condiciones del reactor son mantenidas por debajo de un nivel que funda o rompa la al menos una parte del sistema VIA. El cobre es particularmente eficaz en reducir la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales a partir de una materia prima que contiene metanol.

5 Los ejemplos no limitantes de aleaciones que contienen al menos 2 por ciento en peso de cobre incluyen 825 y 400. Un ejemplo no limitante de una aleación que contiene al menos 35 por ciento en peso de cobre incluye 400.

En otra realización de la presente invención, al menos una parte del sistema VIA está formada por una aleación seleccionada del grupo que consiste en 410, 304, 316, 400, 330, 800, 600, 825, 601, 625, 617, 956, 693 y 671.

10 Alternativamente, al menos una parte del sistema VIA está formada por una aleación seleccionada del grupo que consiste en TD, 758, 625, 601 y 276. Alternativamente, al menos una parte del sistema VIA está formada por una aleación seleccionada del grupo que consiste en 693, 602, 690, 671, 617, 263 y 956. En otra realización, al menos una parte del sistema VIA, preferiblemente la boquilla de introducción de la alimentación, está formada por un material distinto al acero al carbono.

15 Preferiblemente, el material es una aleación resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Adicional o alternativamente, la aleación es resistente a la carburización y desmenuzamiento del metal. Véase, p.ej., el documento N° 02394 titulado Nickel-Base Material Solutions to Metal Dusting Problems, de la Conferencia Corrosión de 2002, que se incorpora en la presente memoria por referencia. La Tabla 1, a continuación, proporciona una comparación de composiciones de diversas aleaciones comerciales que pueden ser implementadas de acuerdo con la presente invención. Se sabe que dentro de la industria se dan variaciones comerciales para cada aleación proporcionada a continuación, y los porcentajes en peso de las composiciones proporcionadas en la presente memoria no son limitantes.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 324 033 T3

TABLA 1

Composiciones aproximadas de aleaciones comerciales

Aleación	Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Al	Ti	C	Otro
754	78	20	-	-	-	0,3	0,5	0,05	0,5 Y ₂ O ₃
TD	73	22	-	-	1,4	-	-	0,01	3,0 Mo
600	72	15,5	8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,08	-
758	67	30	-	-	-	0,4	0,5	0,05	0,5 Y ₂ O ₃
400	64	0,1	1,6	0,7	0,1 1	0,02	0,4	0,155	32,2 Cu
693	62	29	4	-	-	3,1	-	-	Nb, Zr
602CA	62	25	9,5	-	-	2,2	-	0,18	Y, Zr
625LCF	61	21,5	2,5	-	0,1	0,2	0,2	0,02	9 Mo, 3,6 Nb
601	60,5	23	13	0,2	0,2	1,4	0,4	0,05	-
690	59	29	9	0,2	0,1	0,3	0,3	0,02	-
276	57	15,5	5,5	-	-	0,1	0,2	-	3,8 W
671	53	46	-	-	-	0,3	0,3	0,03	-
617	55	22	1	-	0,1	1,2	0,4	0,08	12,5 Co, 9,7 Mo
263	51	20	-	0,3	0,1	0,5	2,2	0,06	20 Co, 5,9 Mo
825	42	21,5	28	0,4	0,1	0,1	1	0,02	3 Mo, 2 Cu
DS	37	16	41	1,0	2,3	-	-	0,08	-
330	35	19	44	1,0	1,3	-	-	0,07	-
302	10	18	70	1,0	1,0	-	-	-	-
304	9,25	19	68	2,0	1,0	-	-	0,08	-
316	12	17	65,5	2,0	1,0	-	-	0,08	2,5 Mo
410	-	12,5	85,4	1,0	1,0	-	-	0,15	-
803	34	27	36	1,0	0,8	0,4	0,4	0,08	-
864	34	21	39	0,4	0,8	0,3	0,6	0,03	4,2 Mo
800/800HT	32	21	45	0,9	0,1	0,4	0,4	0,07	-
956	-	20	75	-	-	4,5	0,5	0,05	0,5 Y ₂ O ₃

Como se indicó anteriormente, el material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales puede ser un no metal. Los materiales aislantes que son capaces de soportar presiones y temperaturas relativamente altas, p.ej., las temperaturas y presiones típicas en el sistema VIA de un reactor MAO, son particularmente eficaces en reducir la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

Los ejemplos de no metales que pueden formar al menos una parte del sistema VIA incluyen materiales aislantes tales como cerámicas, ladrillo refractario, silicato de calcio de alta temperatura, cerámicas de alúmina y sílice-alúmina, ladrillo y cementos de sílice diatomácea y cargas. En esta realización, la superficie interior de al menos una parte del sistema VIA, p.ej., la boquilla de introducción de la alimentación, está formada por el material aislante. Para materiales aislantes adicionales que se pueden incorporar en la presente invención, véase *Petroleum Processing Handbook*, W.F. Bland y R.L. Davidson eds., McGraw Hill Publishers, páginas 4-137 a 4-147 (1967). Las características específicas del aislamiento, p.ej., densidad, material y grosor, implementado de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar en base a las condiciones específicas de reacción dentro del reactor, la composición y propiedades físicas de la materia prima, y la composición y propiedades físicas de los dispositivos de calentamiento, tuberías, y/o boquillas de introducción de la alimentación.

Opcionalmente, la boquilla de introducción de la alimentación, u otra parte del sistema VIA, está formada por un tubo o conducto exterior que contiene metal asociado de manera mecánica o adhesiva con un tubo o conducto interior formado por uno o más materiales no metálicos. El tubo interior puede ser un inserto dentro del tubo exterior que contiene metal. Opcionalmente, el inserto es sujetado en su lugar contra el conducto exterior por interacciones mecánicas o con un adhesivo. Por ejemplo, la boquilla de introducción de la alimentación puede estar formada por una boquilla metálica exterior que tiene un inserto interior formado por el material aislante. El inserto incluye un conducto a través del cual puede pasar la materia prima según es dirigida a la unidad del reactor. Según fluye la materia prima a través de la boquilla de introducción de la alimentación de dos piezas, la materia prima contacta con el material aislante que no cataliza la formación de subproductos de reacciones secundarias. Una cantidad pequeña de materia prima puede pasar a través de los poros del material no metálico y contactar con la superficie interior de la parte metálica de la boquilla de introducción de la alimentación. Por tanto, la parte metálica de la boquilla de introducción de la alimentación está formada opcionalmente por un material elemental o aleación que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales, como se describe anteriormente.

Opcionalmente, el material exterior está formado por un material no metálico que no cataliza la formación de subproductos de reacciones secundarias a partir de metanol. En esta realización, la boquilla de introducción de la alimentación está formada por dos materiales no metálicos diferentes que son resistentes a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Preferiblemente, el material exterior es un material no metálico no poroso, con el fin de impedir fugas de la materia prima al entorno externo.

En otra realización de la presente invención, la superficie interior del uno o más dispositivos de calentamiento, tuberías de alimentación y/o boquillas de introducción de la alimentación está revestida con un material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Cuando la materia prima contacte con el material de revestimiento, la boquilla de introducción de la alimentación no necesita estar formada por un material resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Por tanto, en esta realización, uno o más de los dispositivos de calentamiento, tuberías de alimentación y/o boquillas de introducción de la alimentación están formados opcionalmente por un material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Esta realización proporciona el beneficio añadido de permitir la modernización de un sistema VIA existente para proporcionar una formación disminuida de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales sin sustituir enteramente el sistema VIA existente.

Los materiales descritos anteriormente que se pueden implementar en la realización de la presente invención en los que al menos una parte del sistema VIA está formada por un material que es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales también se pueden usar como material de revestimiento. El cobre y aleaciones de cobre son también particularmente eficaces como materiales de revestimiento. En la técnica se conocen muchos métodos para revestir superficies metálicas. Véanse, p.ej., las patentes de EE.UU. Nos. 6.139.649, de Wynns, 5.972.429, de Bayer *et al.*, y 6.165.286, de Bayer *et al.*

Como se indicó anteriormente, la presente invención puede incluir mantener la temperatura de al menos una parte del sistema VIA y/o la materia prima contenida en el mismo a una temperatura eficaz para reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Sin embargo, mantener la temperatura del sistema VIA y/o la materia prima contenida en el mismo no es necesario para la presente invención, porque el sistema VIA está formado al menos en parte por un material que no promueve significativamente la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Por consiguiente, la cantidad de subproductos de reacciones secundarias producidos por el sistema VIA de acuerdo con la presente invención puede ser baja o indetectable incluso a altas temperaturas.

Un método para mantener la pared interior de al menos una parte del sistema VIA y/o de la materia prima contenida en el mismo a una temperatura eficaz para reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales es aislar térmicamente al menos una parte del sistema VIA, p.ej., una parte de o toda la boquilla de introducción de la alimentación, con un material aislante. Los ejemplos no limitantes de materiales aislantes incluyen: cerámicas, ladrillo refractario, silicato de calcio de alta temperatura, cerámicas de alúmina y sílice-alúmina, ladrillo y cementos de sílice diatomácea y cargas. Para materiales aislantes adicionales que se pueden incorporar en

la presente invención, véase Petroleum Processing Handbook, W.F. Bland y R.L. Davidson eds., McGraw Hill Publishers, páginas 4-137 a 4-147 (1967). Las características específicas del aislamiento, p.ej., densidad, material y grosor, implementado de acuerdo con la presente invención se pueden seleccionar en base a las condiciones específicas de reacción dentro del reactor, la composición y propiedades físicas de la materia prima, y la composición y propiedades físicas de los dispositivos de calentamiento, tuberías, y/o boquillas de introducción de la alimentación.

En otra realización de la presente invención, la temperatura de la boquilla de introducción de la alimentación, y/o de su superficie interior que contiene metal y/o la propia materia prima, puede ser controlada con un sistema de enfriamiento. Se podrían implementar muchos tipos de sistemas de enfriamiento en la presente invención. Por ejemplo, el sistema de enfriamiento puede incluir un tubo de enfriamiento envuelto de manera helicoidal alrededor de la boquilla de introducción de la alimentación. Según fluye el medio de enfriamiento a través del tubo y alrededor de la boquilla de introducción de la alimentación, el metal de la boquilla de introducción de la alimentación, así como la materia prima que fluye a través de la misma, pueden ser mantenidos a una temperatura eficaz para minimizar o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

En una realización de la presente invención, la materia prima es mantenida a una temperatura eficaz para reducir, minimizar o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. En esta realización, la materia prima puede actuar como agente de enfriamiento para enfriar la superficie metálica interior de una o más de las siguientes partes del sistema VIA: al menos una parte del dispositivo de calentamiento, al menos una parte de las tuberías, y/o al menos una parte de la boquilla de introducción de la alimentación. La temperatura deseada de la materia prima en todo el sistema VIA está preferiblemente por debajo de 400°C, 350°C, 300°C, 250°C, 200°C o por debajo de 150°C. Estas relativamente bajas temperaturas pueden ser mantenidas controlando las características del calentamiento y el número de dispositivos de calentamiento de la materia prima, y/o aislando y/o enfriando una o más de las siguientes partes del sistema VIA: al menos una parte de los dispositivos de calentamiento, al menos una parte de las tuberías, y/o al menos una parte de las boquillas de introducción de la alimentación, como se describe en más detalle a continuación. Sorprendente e inesperadamente, los inventores han encontrado que la introducción de una materia prima de baja temperatura en un reactor MAO caliente no afecta sustancialmente a la formación de olefinas ligeras en el reactor MAO.

Adicional o alternativamente, el método inventivo incluye mantener al menos una parte de las superficies interiores del sistema de vaporización e introducción de la alimentación, p.ej., la superficie interior de la boquilla de introducción de la alimentación, a una temperatura eficaz para reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. De acuerdo con la presente invención, la temperatura de las superficies interiores que contienen metal del sistema VIA puede ser mantenida a la temperatura deseada de diversas maneras. Por ejemplo, uno o más de los dispositivos de calentamiento, las tuberías entre los dispositivos de calentamiento de la alimentación y la boquilla o boquillas de introducción de la alimentación, y/o la propia boquilla de introducción de la alimentación pueden ser forradas con un material térmicamente aislante.

Adicional o alternativamente, uno o más de los dispositivos de calentamiento, las tuberías entre los dispositivos de calentamiento de la alimentación y la boquilla de introducción de la alimentación, y/o la propia boquilla de introducción de la alimentación pueden incluir un dispositivo de enfriamiento para controlar la temperatura de todo o una parte del sistema VIA. La invención también está dirigida a un sistema VIA que tiene un rasgo de monitorización y control de la temperatura, y a boquillas de introducción de la alimentación que incorporan un forro formado por un material térmicamente aislante y/o que incorporan un sistema de enfriamiento.

Como ejemplo no limitante, la Fig. 2 ilustra una realización de la presente invención que reduce o elimina la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales causada por una transferencia de calor desde el reactor MAO hasta la superficie interior de la boquilla de introducción de la alimentación. En la Fig. 2 se muestra una boquilla 112 de introducción de la alimentación que penetra en la pared 204 del reactor. La parte de la boquilla de introducción de la alimentación que está dentro del volumen 208 del reactor se identifica como la sección 210 interna de la boquilla. La corriente 206 de metanol que proviene del dispositivo de calentamiento (no mostrado) viaja a través de una tubería o conducto (no mostrado) y entra en la boquilla 112 de introducción de la alimentación. La corriente 206 de metanol pasa a través de la boquilla 112 de introducción de la alimentación y entra en el volumen 208 interior del reactor, en el que el metanol contacta con un catalizador bajo condiciones eficaces para convertir el metanol en olefinas ligeras. Un material 212 aislante cubre al menos una parte de la superficie 218 exterior de la boquilla de la sección 210 interna de la boquilla 112 de introducción de la alimentación. El material aislante reduce la cantidad de calor que es transferido desde el volumen 208 del reactor hasta la sección 210 interna de la boquilla 112 de introducción de la alimentación. Como resultado, el metal en la superficie 216 interior de la boquilla de introducción de la alimentación puede ser mantenido a una temperatura eficaz para reducir, minimizar o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

Aunque una parte de la boquilla 112 de introducción de la alimentación adyacente a la salida 116 del sistema VIA puede estar expuesta al volumen 208 del reactor, la cantidad de calor transferido desde el volumen del reactor hasta la parte de la superficie 216 interior de la boquilla de introducción de la alimentación que es adyacente a la salida 116 del sistema VIA es mínima, porque la materia prima puede tender a enfriar la superficie 216 interior de la boquilla adyacente a la salida del sistema VIA. De manera beneficiosa, sólo una cantidad relativamente pequeña de material caliente en el reactor contactará con la salida 116 del sistema VIA porque las características de flujo de la materia prima según entra en el volumen 208 del reactor tenderán a dirigir el material caliente lejos de la salida 116 del

sistema VIA. Por consiguiente, incluso la parte de la superficie 216 interior de la boquilla que es adyacente a la salida 116 del sistema VIA puede ser mantenida a temperaturas eficaces para reducir, minimizar o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. En otras palabras, hasta el grado en que el calor es transferido desde el material caliente en el reactor hasta la parte de la boquilla de introducción de la alimentación que es adyacente a la salida 116 del sistema VIA, la cantidad de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales formada en esa zona es despreciable.

La Fig. 2 ilustra el material 212 aislante que cubre la sección 210 interna entera de la boquilla 112 de introducción de la alimentación. Opcionalmente, el material 212 aislante puede cubrir una parte de la sección 210 interna de la boquilla 112 de introducción de la alimentación. Adicional o alternativamente, el material aislante puede cubrir una parte de la salida 116 del sistema VIA. De manera similar, el material aislante puede proporcionar adicional o alternativamente una protección térmica incrementada para el metal contenido en la boquilla de introducción de la alimentación y la materia prima contenida en el sistema VIA extendiendo el material aislante hacia y/o a través de la pared 204 del reactor. En esta realización, la abertura en la pared del reactor a través de la cual se extiende la boquilla de introducción de la alimentación debe ser incrementada en tamaño con el fin de permitir al material aislante atravesar la pared del reactor. Opcionalmente, el material 212 aislante también se puede extender para cubrir todo o una parte de la sección 214 externa de la boquilla 112 de introducción de la alimentación. El material aislante se puede extender para cubrir áreas adicionales del sistema VIA. Por ejemplo, el material aislante puede cubrir todo o una parte de los dispositivos de calentamiento y/o las tuberías que dirigen la materia prima desde los dispositivos de calentamiento hasta la boquilla de introducción de la alimentación.

En otro ejemplo no limitante, la Fig. 3 ilustra una realización de la presente invención en la que la boquilla 112 de introducción de la alimentación incluye un sistema de enfriamiento designado generalmente por el número 302. Como se muestra en la Fig. 3, la boquilla 112 de introducción de la alimentación es un tubo generalmente cilíndrico que define un camino 308 de la materia prima. Un segundo tubo cilíndrico de diámetro más grande está orientado coaxialmente a la boquilla 112 de introducción de la alimentación, formando de este modo un camino 306 exterior de enfriamiento alrededor del camino 308 de la alimentación. Un medio 304 de enfriamiento, tal como agua o un vapor de enfriamiento, p.ej., desde un purificador de agua o torre de enfriamiento, o cualquier otro material que tenga una temperatura más baja que la materia prima en la boquilla de introducción de la alimentación, es introducido en el camino 306 de enfriamiento en la entrada 310 de enfriamiento y es hecho circular en el camino 306 de enfriamiento alrededor de la materia prima en el camino 308 de la materia prima. Preferiblemente, el extremo 314 exterior de boquilla del camino 306 de enfriamiento está cerrado, de tal modo que el medio de enfriamiento fluye hacia el reactor. Según pasa la materia prima a través del camino 306 de la materia prima hacia el reactor MAO, el medio 304 de enfriamiento es hecho pasar a través del camino 306 de enfriamiento y retira calor de la boquilla de introducción de la alimentación y/o de la materia prima. Enfriando la materia prima y la superficie 216 interior de la boquilla de introducción de la alimentación, la boquilla 112 de introducción de la alimentación y/o la materia prima pueden ser mantenidos a una temperatura eficaz para minimizar o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

Esta realización de la presente invención tiene la ventaja adicional de proporcionar la capacidad de controlar y variar la temperatura de la materia prima y de la boquilla de introducción de la alimentación. Por ejemplo, la temperatura de la materia prima/boquilla de introducción de la alimentación puede ser modificada variando el caudal y/o la temperatura del medio de enfriamiento que pasa sobre la boquilla y el camino de la materia prima.

El medio 304 de enfriamiento puede salir de la boquilla de introducción de la alimentación dentro del reactor a través de la salida 312 de diluyente, como se muestra en la Fig. 3, o fuera del reactor a través de una salida del medio de enfriamiento (no mostrada). Si el medio 304 de enfriamiento sale de la boquilla de introducción de la alimentación dentro del reactor a través de la salida 312 del diluyente, el medio de enfriamiento se mezclará con la materia prima oxigenada dentro del reactor. De esta manera, la invención proporciona una ventaja adicional porque la presión parcial del compuesto oxigenado introducido en el reactor MAO puede ser controlada cuidadosamente con el fin de obtener una selectividad del producto y/o una conversión del compuesto oxigenado deseadas, como se discute, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 09/506.843, de Fung *et al.*, la totalidad de la cual se incorpora en la presente memoria por referencia. Por tanto, el medio de enfriamiento se puede seleccionar de uno o más de los diluyentes discutidos de manera más completa más adelante.

La Fig. 3 ilustra el sistema 302 de enfriamiento atravesando la pared 204 del reactor y cubriendo la superficie entera de la boquilla de introducción de la alimentación. Opcionalmente, el sistema 302 de enfriamiento puede proporcionar protección térmica para una parte de la boquilla de introducción de la alimentación en vez de la boquilla de introducción de la alimentación entera. Por ejemplo, el sistema 302 de enfriamiento puede cubrir la totalidad o sólo una parte de la sección 210 interna de la boquilla 112 de introducción de la alimentación. En esta realización, el sistema de enfriamiento puede, o no, extenderse parcial o enteramente a través de la pared 204 del reactor. De manera similar, el sistema 302 de enfriamiento puede cubrir todo o una parte de la sección 214 externa de la boquilla. El sistema de enfriamiento puede extenderse para cubrir áreas adicionales del sistema VIA. Por ejemplo, el sistema de enfriamiento puede cubrir todo o una parte del (de los) dispositivo(s) de calentamiento y/o la(s) tubería(s) que dirigen la materia prima desde el (los) dispositivo(s) de calentamiento hasta la boquilla de introducción de la alimentación.

De acuerdo con la presente invención, las realizaciones de forrado y enfriamiento, discutidas anteriormente, pueden ser combinadas. Por ejemplo, la boquilla puede incluir un camino de la materia prima, un sistema de enfriamiento y un

forro formado por uno o más de los materiales térmicamente aislantes discutidos anteriormente. Bien el forro o bien el sistema de enfriamiento pueden ser la capa más externa, dependiendo de las condiciones del reactor MAO, el medio de enfriamiento usado, las propiedades físicas de la boquilla, las propiedades físicas de los dispositivos de calentamiento y las propiedades físicas de las tuberías que conectan los dispositivos de calentamiento a la boquilla de introducción de la alimentación. Adicional o alternativamente, en la presente invención se puede implementar una pluralidad de las mismas o diferentes capas de forrado y/o los mismos o diferentes sistemas de enfriamiento.

Adicional o alternativamente, las realizaciones de forrado y enfriamiento pueden ser combinadas con la realización de la materia prima de baja temperatura. Acoplando la materia prima de baja temperatura en todo el sistema VIA, p.ej., por debajo de 400°C, 350°C, 300°C, 250°C, 200°C, o por debajo de 150°C, con las realizaciones de aislamiento y/o sistema de enfriamiento, la temperatura de la superficie interior que contiene metal de al menos una parte del sistema VIA puede ser mantenida a una temperatura eficaz para reducir o eliminar la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales, p.ej., por debajo de 400°C, 350°C, 300°C, 250°C, 200°C, o por debajo de 150°C.

En una realización, la(s) superficie(s) interior(es) que contiene(n) metal del sistema VIA puede(n) ser mantenida(s) a una temperatura eficaz para mantener la materia prima en equilibrio líquido-vapor en todo el sistema VIA. Como la materia prima es mantenida a una temperatura eficaz para mantener la materia prima en equilibrio líquido-vapor en todo el sistema VIA, el sobrecalentamiento del vapor es minimizado o eliminado, reduciendo de este modo la formación de subproductos de reacción de reacciones secundarias catalizadas por metales. Alternativamente, la materia prima puede ser vaporizada totalmente antes de entrar en el reactor. Por ejemplo, la materia prima puede pasar a través de una válvula 122 en la tubería 110, como se muestra en la Fig. 1, en la que la alimentación es sometida a una caída de presión y la materia prima es vaporizada adicionalmente. La materia prima puede ser sobrecalentada, siempre y cuando la temperatura de la materia prima sobrecalentada sea mantenida por debajo de temperaturas propicias a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales.

La invención también proporciona la capacidad de monitorizar la temperatura de cualquier punto a lo largo del sistema VIA, incluyendo uno o más de los dispositivos de calentamiento, las tuberías, y/o la boquilla de introducción de la alimentación. Por ejemplo, se puede implementar un termopar en la superficie interior y/o exterior de la boquilla de introducción de la alimentación y/o en la superficie interior y/o exterior del sistema de enfriamiento o el material aislante. Incorporando un termopar en la presente invención, la temperatura de la materia prima y/o del metal en la boquilla de introducción de la alimentación puede ser monitorizada para determinar si las condiciones son propicias para la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Además, con la realización del sistema de enfriamiento de la presente invención, las características del medio de enfriamiento pueden ser modificadas en respuesta a variaciones en la temperatura de cualesquiera superficies interiores o exteriores de la boquilla. Por ejemplo, cuando la temperatura monitorizada de la superficie interior de la boquilla se aproxime a las temperaturas propicias a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales, las características del medio de enfriamiento, p.ej., el caudal y/o la temperatura, pueden ser modificadas para disminuir la temperatura de la superficie interior de la boquilla hasta temperaturas no reactivas.

Preferiblemente, las condiciones en el reactor MAO, que incluyen la presión, temperatura, velocidad espacial horaria ponderal (WHSV, por sus siglas en inglés), etc., son propicias a la conversión del metanol en olefinas ligeras, como se discute en más detalle más adelante. De acuerdo con la presente invención, al menos una parte del sistema VIA, especialmente la boquilla de introducción de la alimentación, es monitorizada y/o mantenida a condiciones, p.ej., temperaturas, eficaces para reducir, minimizar o eliminar sustancialmente la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales con independencia de las condiciones dentro del reactor MAO. Esto es, las condiciones dentro del reactor MAO pueden o no ser propicias a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. Por tanto, la presente invención puede ser implementada con un reactor desactivado o pasivado.

Por regla general, se han usado catalizadores de tamiz molecular para convertir compuestos oxigenados en olefinas ligeras. Los catalizadores de tamiz molecular de silicoaluminofosfato (SAPO) son particularmente deseables en tales procedimientos de conversión, porque son altamente selectivos en la formación de etileno y propileno.

La materia prima contiene preferiblemente uno o más compuestos que contienen restos alifáticos que incluyen alcoholes, aminas, compuestos carboxílicos, por ejemplo aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, éteres, haluros, mercaptanos, sulfuros y mezclas de los mismos. El resto alifático de los compuestos que contienen restos alifáticos contiene por regla general de 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitantes de compuestos que contienen restos alifáticos incluyen: alcoholes tales como metanol y etanol, alquilmercaptanos tales como metilmercaptano y etilmercaptano, sulfuros de alquilo tales como sulfuro de metilo, alquilaminas tales como metilamina, alquiléteres tales como éter dimetílico, éter dietílico y éter metiletilico, haluros de alquilo tales como cloruro de metilo y cloruro de etilo, alquilcetonas tales como dimetilcetona, formaldehídos, y diversos ácidos tales como ácido acético.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la materia prima contiene uno o más compuestos oxigenados, más específicamente, uno o más compuestos orgánicos que contienen al menos un átomo de oxígeno. En la realización más preferida del procedimiento de la invención, el compuesto oxigenado en la materia prima es

uno o más alcoholes, preferiblemente alcoholes alifáticos en los que el resto alifático del (de los) alcohol(es) tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes útiles como materia prima en el procedimiento de la invención incluyen alcoholes alifáticos inferiores de cadena lineal y ramificada y sus homólogos insaturados. Los ejemplos no limitantes de compuestos oxigenados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, éter metiletilico, éter dimetilico, éter dietílico, éter diisopropílico, formaldehído, carbonato de dimetilo, dimetilcetona, ácido acético, y mezclas de los mismos. En una realización preferida, la materia prima se selecciona de uno o más de metanol, etanol, éter dimetilico, éter dietílico o una combinación de los mismos, más preferiblemente metanol y éter dimetilico, y lo más preferiblemente metanol.

Las diversas materias primas discutidas anteriormente, particularmente una materia prima que contiene un compuesto oxigenado, más particularmente una materia prima que contiene un alcohol, es convertida principalmente en una o más olefinas. La(s) olefina(s) o monómero(s) olefínico(s) producido(s) a partir de la materia prima tienen, por regla general, de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, aún más preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono, y lo más preferiblemente etileno y/o propileno.

Los ejemplos no limitantes de monómero(s) olefínico(s) incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 y deceno-1, preferiblemente etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-penteno-1, hexeno-1, octeno-1 e isómeros de los mismos. Otros monómeros olefínicos incluyen monómeros insaturados, diolefinas que tienen 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros vinílicos y olefinas cíclicas.

En la realización más preferida, la materia prima, preferiblemente uno o más compuestos oxigenados, es convertida en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular en olefina(s) que tiene(n) 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, la(s) olefina(s), sola(s) o en combinación, es (son) convertida(s) a partir de una materia prima que contiene un compuesto oxigenado, preferiblemente un alcohol, lo más preferiblemente metanol, en la(s) olefina(s) preferida(s) etileno y/o propileno.

El procedimiento más preferido se denomina generalmente gas a olefinas (GAO) o alternativamente, metanol a olefinas. En un procedimiento MAO, una materia prima que contiene metanol es convertida en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular en una o más olefinas, preferible y predominantemente, etileno y/o propileno, a menudo denominados olefinas ligeras.

La materia prima, en una realización, contiene uno o más diluyentes, usados por regla general para reducir la concentración de la materia prima. Los diluyentes son generalmente no reactivos con la materia prima o la composición catalítica de tamiz molecular. Los ejemplos no limitantes de diluyentes incluyen helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, parafinas esencialmente no reactivas (especialmente alcanos tales como metano, etano y propano), compuestos aromáticos esencialmente no reactivos, y mezclas de los mismos. Los diluyentes más preferidos son el agua y el nitrógeno, siendo el agua particularmente preferido. En otras realizaciones, la materia prima no contiene ningún diluyente.

El diluyente se puede usar bien en forma líquida o bien de vapor, o una combinación de las mismas. El diluyente se añade bien directamente a una materia prima que entra en un reactor o se añade directamente a un reactor, o bien se añade con una composición catalítica de tamiz molecular. En una realización, la cantidad de diluyente en la materia prima está en el intervalo de 1 a 99 por ciento en moles basado en el número total de moles de la materia prima y el diluyente, preferiblemente de 1 a 80 por ciento en moles, más preferiblemente de 5 a 50, lo más preferiblemente de 5 a 25. En una realización, se añaden otros hidrocarburos a una materia prima, bien directamente o bien indirectamente, e incluyen olefina(s), parafina(s), compuesto(s) aromático(s) (véase, por ejemplo la patente de EE.UU. N° 4.677.242, adición de compuestos aromáticos) o mezclas de los mismos, preferiblemente propileno, butileno, pentileno, y otros hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono, o mezclas de los mismos.

El procedimiento para convertir una materia prima, especialmente una materia prima que contiene uno o más compuestos oxigenados, en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular de la invención, se lleva a cabo en un proceso de reacción en un reactor, donde el proceso es un proceso de lecho fijo, un proceso de lecho fluidizado (incluye un proceso de lecho turbulento), preferiblemente un proceso de lecho fluidizado continuo, y lo más preferiblemente un proceso de lecho fluidizado continuo de alta velocidad.

Los procesos de reacción pueden tener lugar en diversos reactores catalíticos, tales como reactores híbridos que tienen zonas de reacción de lecho denso o lecho fijo y/o zonas de reacción de lecho fluidizado rápido acopladas entre sí, reactores de lecho fluidizado circulante, reactores elevadores, y similares. Los tipos de reactores convencionales adecuados se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.076.796, la patente de EE.UU. N° 6.287.522 (elevador dual), y Fluidization Engineering, D. Kunii y O. Levenspiel, Robert E. Krieger Publishing Company, Nueva York, Nueva York 1977. Los reactores elevadores duales u otros diseños de reactor incluyen opcionalmente una pluralidad de boquillas de introducción de la alimentación, que pueden estar formadas y/o revestidas con un material resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales de acuerdo con la presente invención.

ES 2 324 033 T3

Los tipos de reactor preferidos son los reactores elevadores descritos generalmente en Riser Reactor, Fluidization and Fluid-Particle Systems, páginas 48 a 59, F.A. Zenz y D.F. Othmer, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1960, y en la patente de EE.UU. N° 6.166.282 (reactor de lecho fluidizado rápido), y la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 09/564.613, presentada el 4 de mayo de 2000 (reactor elevador múltiple).

En una realización, la cantidad de materia prima líquida alimentada por separado o conjuntamente con una materia prima en estado de vapor a un sistema reactor está en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 65 por ciento en peso, basado en el peso total de la materia prima incluyendo cualquier diluyente contenido en la misma. Las materia primas líquidas y en estado de vapor son preferiblemente de la misma composición, o contienen proporciones variantes de la misma o diferente materia prima con el mismo o diferente diluyente.

La temperatura de conversión empleada en el procedimiento de conversión, específicamente dentro del sistema reactor, está en el intervalo de 350°C a 600°C y preferiblemente de 350°C a 550°C.

La presión de conversión empleada en el procedimiento de conversión, específicamente dentro del sistema reactor, varía sobre un amplio intervalo, incluyendo la presión autógena. La presión de conversión se basa en la presión parcial de la materia prima, sin contar ningún diluyente en la misma. Por regla general, la presión de conversión empleada en el procedimiento está en el intervalo de 0,1 kPa a 5 MPa, preferiblemente de 5 kPa a 1 MPa, y lo más preferiblemente de 20 kPa a 500 kPa.

La velocidad espacial horaria ponderal (WHSV, por sus siglas en inglés), particularmente en un procedimiento para convertir una materia prima que contiene uno o más compuestos oxigenados en presencia de una composición catalítica de tamiz molecular dentro de una zona de reacción, se define como el peso total de la materia prima, excluyendo cualesquiera diluyentes, a la zona de reacción por hora por peso de tamiz molecular en la composición catalítica de tamiz molecular de la zona de reacción. La WHSV es mantenida a un nivel suficiente para mantener la composición catalítica en un estado fluidizado dentro de un reactor.

Por regla general, la WHSV oscila de 1 h-1 a 5000 h-1, preferiblemente de 2 h-1 a 3000 h-1, más preferiblemente de 5 h-1 a 1500 h-1, y lo más preferiblemente de 10 h-1 a 1000 h-1. En una realización preferida, la WHSV es mayor que 20 h-1, preferiblemente la WHSV para la conversión de una materia prima que contiene metanol, éter dimetilico, o ambos, está en el intervalo de entre 20 h-1 y 300 h-1.

La velocidad gaseosa superficial (SGV, por sus siglas en inglés) de la materia prima, incluyendo el diluyente y los productos de reacción dentro del sistema reactor, es preferiblemente suficiente para fluidizar la composición catalítica de tamiz molecular dentro de una zona de reacción en el reactor. La SGV en el procedimiento, particularmente dentro del sistema reactor, más particularmente dentro del (de los) reactor(es) elevador(es), es al menos 0,1 metros por segundo (m/s), preferiblemente mayor que 0,5 m/s, más preferiblemente mayor que 1 m/s, incluso más preferiblemente mayor que 2 m/s, aún más preferiblemente mayor que 3 m/s, y lo más preferiblemente mayor que 4 m/s. Véase, por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 09/708.753, presentada el 8 de noviembre de 2000.

Ejemplo

Con el fin de proporcionar un mejor entendimiento de la presente invención incluyendo ventajas representativas de la misma, se ofrece el siguiente ejemplo. El ejemplo compara la reactividad de una materia prima de metanol en un reactor de acero inoxidable a diversas temperaturas con la reactividad de un reactor pasivado.

Todos los datos presentados se obtuvieron usando un reactor de microflujo. El reactor de microflujo usado fue un reactor de acero inoxidable N° 316 (0,63 cm de diámetro exterior) situado en un horno al que se alimentó metanol vaporizado. El acero inoxidable 316 es menos catalíticamente activo para la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales que el acero al carbono, y es por tanto resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales de acuerdo con la presente invención.

El metanol vaporizado fue mantenido a 120°C. Las reacciones de conversión del metanol fueron realizadas a 172 kPa manométricos de presión del metanol, y a una velocidad de alimentación del metanol de 80 μ l/min. El experimento de control se realizó bajo condiciones de reacción idénticas, excepto que se usó un reactor revestido. El reactor revestido era de 0,16 cm de diámetro y estaba hecho de acero revestido con una fina capa de sílice fundida.

El efluente del reactor se recogió en una válvula Valco de bucle de 15 muestras. Las muestras recogidas fueron analizadas por cromatografía de gases en línea (Hewlett Packard 6890) equipada con un detector de ionización de llama. El CO, CO₂ y H₂ no fueron analizados. Las conversiones medidas del metanol, que fueron calculadas en base al carbono, habrían sido más altas si el CO, CO₂ y H₂ fueran incluidos en los cálculos. La columna cromatográfica usada fue una columna Q.

ES 2 324 033 T3

La Tabla 2 resume los resultados de las conversiones (% en peso) del metanol que reacciona en el reactor de laboratorio.

TABLA 2

Conversiones de metanol (% en peso), a partir del metanol que reacciona en la pared del reactor de acero inoxidable

Temperatura (°C)	Conversión del metanol (% en peso)	
	Reactor de acero inoxidable 316	Reactor revestido
200	0,02	0,00
300	0,04	0,00
350	0,15	0,00
400	0,34	0,01
450	0,91	0,04
500	3,46	0,06
550	5,79	0,16

Según los resultados indicados anteriormente, de acuerdo con la presente invención, se detectaron cantidades despreciables de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales por debajo de 350°C en un reactor de acero inoxidable N° 316. A 350°C, se observó un 0,15% en peso de conversión de metanol en un reactor de acero inoxidable sin tratar. La conversión fue mucho más alta a 500°C y 550°C. La descomposición del metanol sería significativamente mayor para el acero al carbono convencional debido a su alto contenido en hierro. La conversión del metanol en el reactor revestido fue esencialmente cero incluso a 500°C. Este dato experimental indica que el acero inoxidable N° 316 en un reactor es resistente a la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales por debajo de aproximadamente 450°C, aunque el acero inoxidable N° 316 es más activo para descomponer el metanol a temperaturas más altas. Además, este dato indica que los subproductos de reacciones indeseables pueden ser minimizados manteniendo la materia prima de metanol a una temperatura más baja que la temperatura del reactor MAO.

En otra realización de la presente invención, el tanto por ciento de conversión del compuesto oxigenado sobre la superficie de un reactor metálico, preferiblemente en ausencia de un catalizador MAO, es menor que 1,0 por ciento, preferiblemente menor que 0,8 por ciento, más preferiblemente menor que 0,4 por ciento, y lo más preferiblemente menor que 0,05 por ciento, p.ej., por debajo de los límites de detección. En otras palabras, la invención incluye mantener la materia prima mientras está en el sistema VIA, especialmente la boquilla de introducción de la alimentación, a condiciones, p.ej., temperatura, eficaces para eliminar sustancialmente la formación de subproductos de reacciones secundarias catalizadas por metales. "Eliminar sustancialmente" se define en la presente memoria como menos que 0,05 por ciento de conversión a subproductos excluyendo el CO, CO₂ y H₂.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar olefinas ligeras a partir de una materia prima que contiene compuestos oxigenados, que comprende:

dirigir la materia prima a través de una boquilla de introducción de la alimentación unida a un reactor, en donde la boquilla de introducción de la alimentación tiene una superficie interior formada por una aleación metálica comprendida de al menos 20 por ciento en peso de cromo, o al menos 30 por ciento en peso de níquel, o al menos 2 por ciento en peso de aluminio, o menos que 50 por ciento en peso de hierro, o al menos dos por ciento en peso de cobre, o una superficie interior formada por un material aislante seleccionado del grupo que consiste en ladrillo refractario, silicato de calcio de alta temperatura, cerámicas de alúmina y sílice-alúmina, ladrillo y cementos de sílice diatomácea, y cargas; y

poner en contacto, en el reactor, la materia prima con un catalizador a una temperatura de 350°C a 600°C para formar un efluente que comprende las olefinas ligeras.

2. El método de la reivindicación 1, que comprende además:

enfriar al menos una parte de la superficie interior de la boquilla con un sistema de enfriamiento.

3. El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que la boquilla está forrada con un material térmicamente aislante seleccionado del grupo que consiste en ladrillo refractario, silicato de calcio de alta temperatura, cerámicas de alúmina y sílice-alúmina, ladrillo y cementos de sílice diatomácea, y cargas.

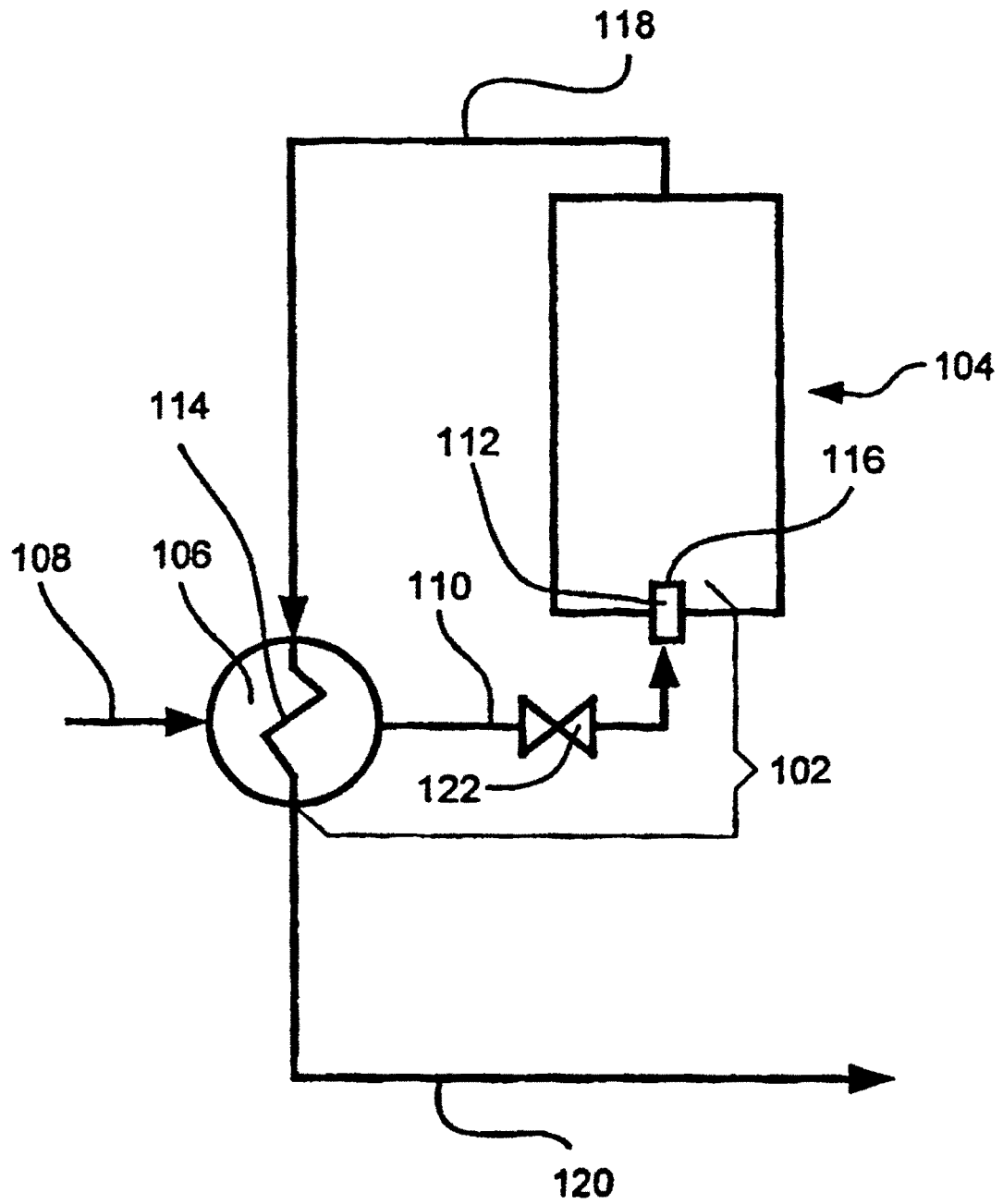


FIG. 1

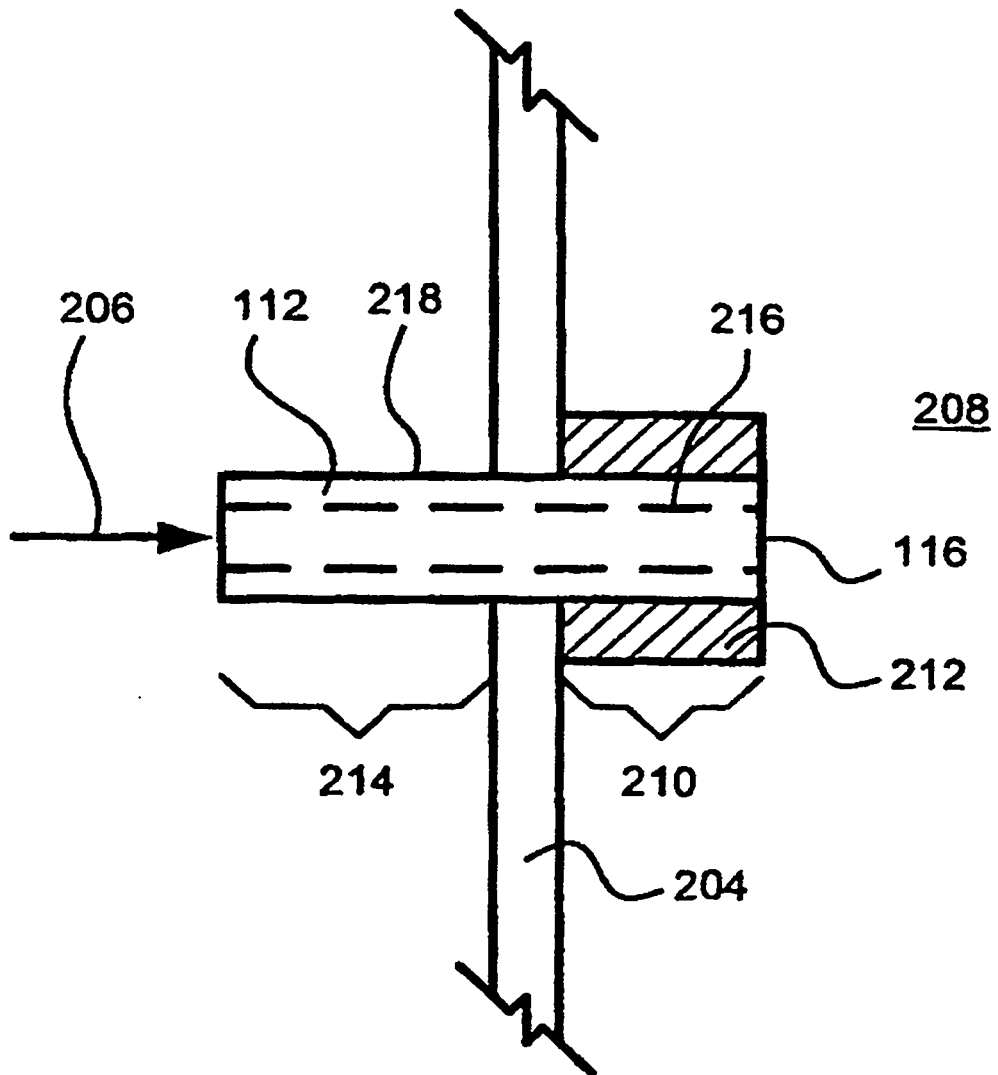


FIG. 2

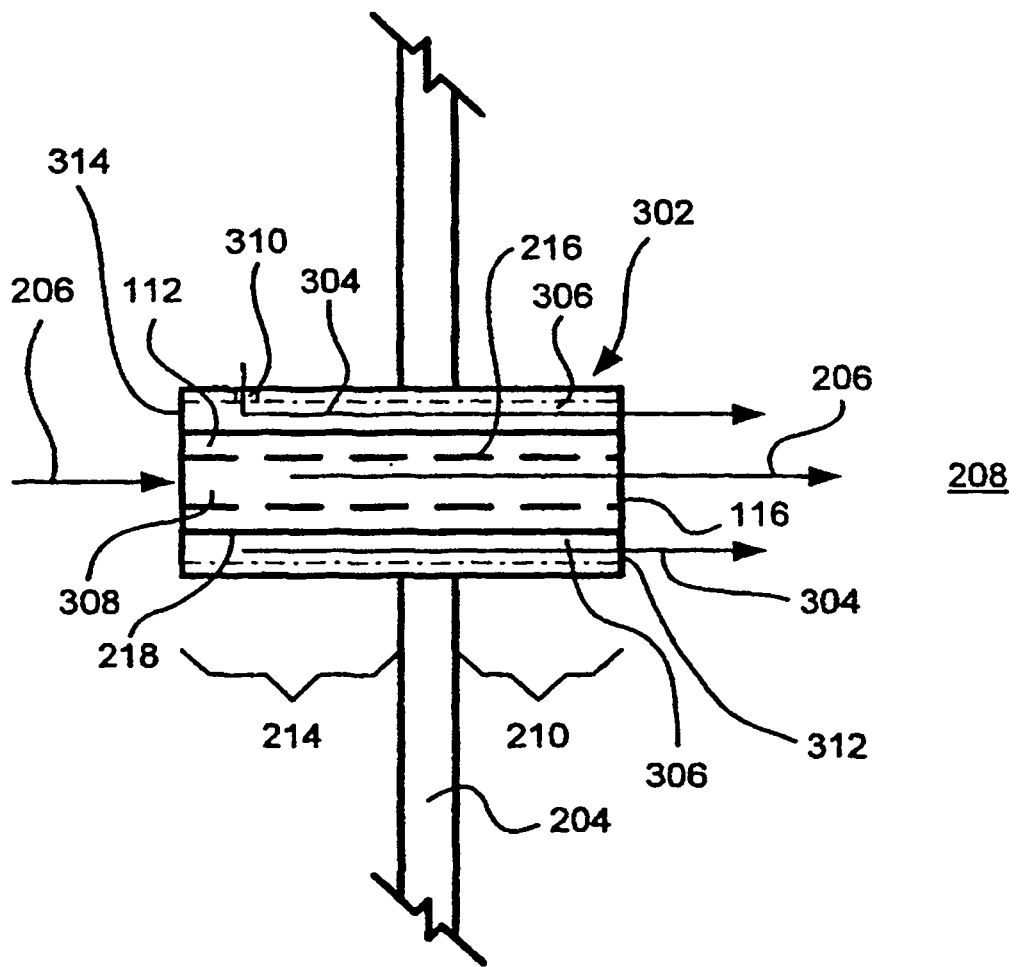


FIG. 3