(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 332 706**

(51) Int. Cl.:
B01J 29/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01930737 .0**
(96) Fecha de presentación : **26.04.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1276564**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.01.2003**

(54) Título: **Reactivación de tamices moleculares de SAPO y/o ALPO con un líquido o vapor anhidro.**

(30) Prioridad: **26.04.2000 US 558774**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.02.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.02.2010

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

(72) Inventor/es: **Janssen, Marcel, J., G.;**
Van Oorschot, Cornelius, W., M. y
Clem, Kenneth, R.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Reactivación de tamices moleculares de SAPO y/o ALPO con un líquido o vapor anhidro.

Campo de la invención

Esta invención se dirige a un método para reactivar catalizadores tipo tamices moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO) y/o aluminofosfato (ALPO). En particular, la invención se dirige a reactivar el tamiz poniendo en contacto el tamiz molecular con un líquido o vapor polar anhidro hasta que se consiga la relación de adsorción de metanol deseada.

Antecedentes de la invención

Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) y los aluminofosfatos (ALPOs) se han usado como adsorbentes y catalizadores. Como catalizadores, los SAPOs y ALPOs se han usado en procedimientos tales como el craqueo catalítico en lecho fluido, el hidrocraqueo, la isomerización, la oligomerización, la conversión de alcoholes o éteres, y la alquilación de compuestos aromáticos. En particular, el uso de SAPOs y ALPOs en la conversión de alcoholes o éteres en productos olefínicos, particularmente etileno y propileno, está haciéndose de gran interés para las instalaciones comerciales de producción a gran escala.

Como es conocido en el desarrollo de nuevas instalaciones comerciales de producción a gran escala en el negocio de los productos químicos básicos, pueden surgir muchos problemas en el escalado desde las operaciones de laboratorio y planta piloto. Surgen problemas de escalado en sistemas de reacción catalíticos en los que la operación a gran escala será de varios órdenes de magnitud mayor que las instalaciones típicas de planta piloto. Por ejemplo, los procedimientos convencionales a escala de laboratorio para fabricar productos olefínicos a partir de una alimentación de productos oxigenados se llevan a cabo con cargas de catalizador de aproximadamente 5 gramos. Las operaciones convencionales en grandes plantas piloto pueden utilizar tanto como 50 kg de catalizador, fabricando del orden de 20 kg/h de producto de etileno y propileno, pero no obstante esto es minúsculo en comparación con lo que produciría una instalación de producción comercial a gran escala, si una estuviera en funcionamiento hoy. Las instalaciones de producción comerciales a gran escala pueden requerir una carga de catalizador en cualquier punto de 1.000 kg a 700.000 kg, produciendo en cualquier punto de 600 a 400.000 kg/h de producto de etileno y propileno.

El funcionamiento de instalaciones comerciales de producción a gran escala presenta claramente grandes retos en el desarrollo de la cadena desde la producción del catalizador hasta el uso. La expresión "cadena desde la producción hasta el uso" se refiere al área entera de actividades que comienzan con la producción del tamiz molecular, incluyendo actividades tales como la recepción de materiales de partida, pasando por el procedimiento de cristalización. También están incluidos en la cadena desde la producción hasta el uso actividades intermedias que incluyen la formulación del tamiz con agentes ligantes y otros materiales, la activación del tamiz fabricado y del catalizador acabado; el almacenamiento, transporte, carga, descarga del tamiz molecular y del catalizador acabado; así como otras prácticas asociadas con el manejo y la preparación del tamiz y del catalizador acabado para su uso final. La cadena desde la producción hasta el uso finaliza en el momento cuando el tamiz molecular se introduce en el sistema de reacción. Para los fines de esta invención, el fin de la cadena desde la producción hasta el uso no significa necesariamente el instante en el que el tamiz molecular se introduce en el sistema de reacción, ya que los sistemas a gran escala son muy grandes y las medidas instantáneas no son prácticamente factibles. En los sistemas a gran escala, la cadena desde la producción hasta el uso puede considerarse completada en algún momento antes de las 12 horas de cargar el catalizador en el sistema de reacción.

Puesto que la información hasta la fecha relacionada con la producción de productos olefínicos por conversión catalítica de materias primas oxigenadas ha estado limitada a actividades de laboratorio y de pequeñas plantas piloto, poca, si alguna, atención se ha centrado en los problemas asociados con las actividades intermedias en la cadena desde la producción hasta el uso. Por ejemplo, poca atención se ha focalizado en el impacto del almacenamiento, transporte, etc., sobre la actividad del catalizador, ya que la actividad a pequeña escala es fácilmente gestionable. Aunque hoy sólo se almacenen y transporten cantidades relativamente pequeñas de catalizador, en las operaciones comerciales necesitarán manipularse grandes cantidades de materiales. Pueden requerirse operaciones comerciales para almacenar grandes cantidades de materiales tipo tamices y catalizadores durante períodos considerables de tiempo, en múltiples localizaciones y en condiciones industriales rigurosas.

Cuando la gestión del tamiz y del catalizador en la cadena desde la producción del catalizador hasta el uso se expande en volumen y complejidad, existe una probabilidad de que se inmovilizarán millones de dólares en las existencias del catalizador, y de que se perderá el valor del tamiz y del catalizador si no se mantiene la calidad en cada etapa. La pérdida de calidad se trasladará necesariamente a pérdida de la calidad del producto, así como a pérdida de la cantidad de producto, y estas pérdidas de producto podrían con mucho pesar más que el coste del tamiz y del catalizador.

Aunque se ha publicado algún trabajo en relación con las actividades intermedias en la cadena desde la producción del catalizador hasta el uso, se han tratado pocos de los problemas asociados con las mismas. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 4.681.864 de Edwards *et al*. trata el uso del tamiz molecular SAPO-37 como catalizador comercial de craqueo. Se describe que el tamiz molecular SAPO-37 activado tiene mala estabilidad, y que la estabilidad puede

mejorarse usando un procedimiento particular de activación. En este procedimiento, la plantilla orgánica se separa de la estructura núcleo del tamiz justo antes de entrar en contacto con la alimentación a craquear. El procedimiento exige someter al tamiz a una temperatura de 400-800ºC dentro de la unidad de craqueo catalítico.

La patente de EE.UU. nº 5.185.310, de Degnan *et al*., describe otro método para activar composiciones de tamices moleculares tipo silicoaluminofosfatos. El método exige poner en contacto un silicoaluminofosfato cristalino con gel de alúmina y agua, y seguidamente calentar la mezcla hasta al menos 425ºC. El procedimiento de calentamiento se lleva en primer lugar a cabo en la presencia de un gas con reducido contenido de oxígeno, y luego en la presencia de un gas oxidante. El objeto del procedimiento de calentamiento es aumentar la actividad ácida del catalizador. La actividad ácida se aumenta como resultado del contacto íntimo entre la alúmina y el tamiz.

Briend *et al*., J. Phys. Chem. 1995, 99, 8270-8276, enseñan que SAPO-34 pierde su cristalinidad cuando la plantilla ha sido separada del tamiz y el tamiz activado sin la plantilla ha sido expuesto al aire. Sin embargo, se presentan datos que sugieren que en al menos el corto plazo, esta pérdida de cristalinidad es reversible. Incluso durante un período de quizás dos años, los datos sugieren que la pérdida de cristalinidad es reversible cuando se usan ciertas plantillas.

El documento EP-A2-0 203 005 también trata de uso del tamiz molecular SAPO-37 en un material compuesto catalizador zeolita como un catalizador comercial de craqueo. Según el documento, si la plantilla orgánica está retenida en el tamiz molecular SAPO-37 hasta que un material compuesto catalizador que contiene zeolita y tamiz molecular SAPO-37 se active durante el uso, y si seguidamente el catalizador se mantiene en condiciones en las que se minimice la exposición a la humedad, la estructura cristalina del material compuesto SAPO-37 zeolita permanece estable.

El documento WO00/74848 describe un método para proteger la actividad catalítica de un tamiz molecular SAPO.

Un grupo de investigadores de Exxon Mobil Chemical Company ha descubierto recientemente que los tamices moleculares SAPO y/o ALPO activados exhibirán una pérdida de actividad catalítica cuando se expongan a un ambiente que contiene humedad. Esta pérdida de actividad puede ocurrir entre el momento en el que el catalizador es activado e incluso después de tan solo un día de almacenamiento. Aunque se han encontrado vías para inhibir la pérdida de actividad catalítica, sería muy beneficioso encontrar una manera de invertir la disminución de actividad catalítica en un tamiz molecular expuesto a un ambiente que contiene humedad.

Compendio de la invención

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

Con el fin de superar los diversos problemas asociados con la disminución de actividad de un tamiz molecular debido al contacto con la humedad, esta invención proporciona una manera de invertir tal disminución, es decir, de reactivar el tamiz molecular. En general, esta invención proporciona un procedimiento para reactivar un tamiz molecular que comprende proporcionar un tamiz molecular que tiene un índice de adsorción de metanol de menos que 1; y poner en contacto el tamiz molecular con un líquido o vapor anhidro hasta que la relación de adsorción de metanol se incremente en al menos 10%.

El tamiz molecular se selecciona del grupo que consiste en tamices moleculares tipo silicoaluminofosfatos, tamices moleculares tipo aluminofosfatos y sus mezclas. Cuando se menciona en relación con los tamices moleculares, la expresión "sus mezclas" engloba mezclas físicas e intercalaciones de al menos dos tipos de estructuras de tamices moleculares. También preferiblemente, el tamiz molecular tiene un índice de adsorción de metanol de menos que 0,5, más preferiblemente un índice de adsorción de metanol de menos que 0,3, y mucho más preferiblemente, un índice de adsorción de metanol de menos que 0,15. En otra realización preferida, la relación de adsorción de metanol se incrementa en al menos 50%, más preferiblemente en al menos 100%, y mucho más preferiblemente en al menos 500%.

También es deseable que el tamiz molecular se ponga en contacto con un líquido o vapor anhidro hasta que se consiga una relación de adsorción de metanol de al menos 0,4, preferiblemente al menos 0,6, más preferiblemente al menos 0,7, y mucho más preferiblemente al menos 0,8.

En la invención, el líquido o vapor anhidro es polar. El líquido o vapor anhidro contiene no más que aproximadamente 30% en peso de agua, preferiblemente no más que aproximadamente 20% en peso de agua, y más preferiblemente no más que aproximadamente 10% en peso de agua. Es deseable que el líquido o vapor anhidro tenga un diámetro cinético de no más que 1,5 veces el tamaño medio de poro del tamiz molecular, preferiblemente no más que 1,3 veces el tamaño medio de poro. Es además deseable que el líquido o vapor anhidro tenga una afinidad protónica en fase gaseosa mayor o igual que la afinidad protónica del agua.

El líquido o vapor anhidro es un alcohol, éter, cetona, ácido carboxílico, aldehído, bases orgánicas que contienen nitrógeno o sus mezclas. Preferiblemente, el líquido o vapor anhidro se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, éter dimetílico, propilamina, y acetonitrilo. Más preferiblemente, el líquido o vapor anhidro es metanol.

El tamiz molecular se selecciona preferiblemente del 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, ALPO-18, etc., sus formas que contienen metales y sus mezclas. Preferiblemente, el tamiz molecular se selecciona del grupo que consiste en SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-47, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, y ALPO-46, sus formas que contienen metales, y sus mezclas. Más preferiblemente, el silicoaluminofosfato se selecciona del grupo que consiste en SAPO-18, SAPO-34, ALPO-18 y ALPO-34, sus formas que contienen metales, y sus mezclas.

En la fabricación de un producto olefínico a partir de una alimentación que contenga compuestos oxigenados, el método comprende formar un tamiz molecular reactivado; y poner en contacto el tamiz molecular reactivado con una alimentación que contenga compuestos oxigenados para producir un producto olefínico.

Deseablemente, la alimentación que contiene compuestos oxigenados se selecciona del grupo que consiste en metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes de C_4-C_{20}; metil etil éter; dimetil éter; dietil éter; diisopropil éter; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetil cetona; ácido acético y sus mezclas. Preferiblemente, la alimentación que contiene compuestos oxigenados se selecciona del grupo que consiste en metanol, éter dimetílico, y sus mezclas.

También es deseable que, en el método para fabricar el producto olefínico, el tamiz molecular reactivado se ponga en contacto con la alimentación que contiene compuestos oxigenados a una temperatura de 200ºC a 700ºC. Preferiblemente, el tamiz molecular reactivado se pone en contacto con la alimentación que contiene compuestos oxigenados a una WHSV de al menos 20 h^{-1}. También se prefiere que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato se proporcione en forma de catalizador, es decir, con un material ligante.

Breve descripción de los dibujos

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

La fig. 1 muestra la reactivación de un tamiz molecular tipo SAPO tras el contacto con metanol.

La fig. 2 muestra la conversión de metanol para un tamiz molecular tipo SAPO reciente, reactivado y envejecido con humedad.

Descripción detallada de la invención

Los catalizadores tipo tamices moleculares SAPO y ALPO, en particular, son susceptibles de cambios estructurales como resultado de la exposición continuada a incluso valores bajos de humedad. Sin embargo, autoridades tales como Paulitz *et al*., Microporous Materials, 2, 223-228 (1994), han mostrado a través de difracción de rayos X (XRD), resonancia magnética nuclear (RMN), análisis por infrarrojo (IR) y de adsorción de nitrógeno (N_2) que el cambio estructural es en gran parte reversible. Se ha encontrado que estos estudios de rayos X no son fiables para determinar la pérdida de actividad catalítica. Por ejemplo, Paulitz *et al*. han mostrado que una vez que el tamiz molecular tipo SAPO se altera estructuralmente por contacto con humedad puede reactivarse por calcinación para exhibir su típico patrón de difracción de rayos X. Sin embargo, el mismo procedimiento ha demostrado que no reactiva la actividad catalítica del tamiz molecular. Véase, por ejemplo, el documento en serie de EE.UU. nº 09/391.770 de Exxon Mobil Chemical Company.

La pérdida de actividad catalítica como resultado del contacto del tamiz molecular con la humedad presenta un problema en la cadena comercial desde la producción al uso cuando el almacenamiento y el transporte de tamiz molecular y catalizador pueden ocupar períodos de tiempo relativamente largos. Por ejemplo, es posible que el tamiz molecular o el tamiz molecular que contiene el catalizador puedan almacenarse en cualquier lugar desde 12 horas a muchos meses, quizás tanto como un año antes de su uso en un procedimiento catalítico. Este tamiz o catalizador almacenado es probable que no tenga una plantilla dentro de su estructura interna de poros como resultado de que se haya eliminado por calcinación antes del almacenamiento. Tal tamiz o catalizador sería especialmente susceptible al daño por contacto con humedad. Incluso la pérdida parcial de actividad catalítica es de particular preocupación en un procedimiento catalítico a gran escala. Como se define en la presente memoria, un procedimiento catalítico a gran escala es uno que tiene una carga del reactor superior a 50 kg, particularmente uno que tiene una carga al sistema reactor superior a 500 kg, especialmente uno que tiene una carga del reactor superior a 5000 kg.

Los tamices moleculares tipo SAPO y ALPO, así como un catalizador que contenga tamices moleculares tipo SAPO y/o ALPO, que exhiben una actividad catalítica disminuida como resultado del contacto con la humedad pueden reactivarse poniendo en contacto el tamiz o el catalizador con un líquido o vapor anhidro. Según esta invención, el tamiz molecular reactivado se determina usando una relación de adsorción de metanol. Un tamiz molecular que tiene una relación de adsorción de metanol de menos que 1 es capaz de ser reactivado.

Cuando se usa en la presente memoria, la relación de adsorción de metanol se define como la capacidad de adsorción de metanol (% en peso) de un tamiz molecular microporoso tipo SAPO o ALPO que ha sido reactivado por contacto con un líquido o vapor anhidro, dividida por la máxima capacidad de adsorción de metanol (% en peso) de un tamiz molecular tipo SAPO o ALPO (es decir, la capacidad inicial de adsorción de metanol). El líquido o vapor

anhidro tiene preferiblemente un diámetro cinético de no más que aproximadamente 1,5 veces la apertura (es decir, el tamaño medio de poro) del tamiz molecular tipo SAPO, preferiblemente no más que aproximadamente 1,3 veces. Cuando se usa en la presente memoria, la expresión diámetro cinético quiere decir el tamaño medio efectivo que se mide en un experimento de adsorción.

Cuando se usa en la presente memoria, líquido o vapor anhidro se refiere a una composición química, en estado de líquido o de vapor. El líquido o vapor anhidro contiene no más que aproximadamente 30% en peso de agua, preferiblemente no más que aproximadamente 20% en peso de agua, más preferiblemente no más que aproximadamente 10% en peso de agua.

Es además deseable en esta invención que el líquido o vapor anhidro tenga una afinidad protónica en fase gaseosa mayor o igual que la afinidad protónica del agua. La afinidad protónica en fase gaseosa será deseablemente mayor o igual que 166,5 kcal/mol. Valores de afinidades protónicas en fase gaseosa pueden encontrase en Azulejko, J.E. y McMahon, T.B., JACS, 115,7839 (1993) y referencias citadas en la misma.

El líquido o vapor anhidro es un alcohol, éter, cetona, ácido carboxílico, aldehído, bases orgánicas que contienen nitrógeno o sus mezclas. Compuestos particularmente deseables son alcoholes, especialmente alcoholes de C_1-C_{12}, y particularmente metanol y alcoholes lineales; éteres, especialmente éter dimetílico y otros alquil éteres lineales; cetonas, especialmente acetona; aminas, especialmente etilamina y propilamina; y acetonitrilo. Otros compuestos adecuados incluyen los compuestos aromáticos, especialmente benceno, tolueno y otros compuestos aromáticos metilados, y sus mezclas; olefinas, particularmente olefinas lineales, mucho más deseablemente propileno y butilenos, y sus mezclas; y compuestos con múltiples enlaces tales como acetileno, metil acetileno, y butadieno. Otros compuestos adecuados incluyen dióxido de carbono.

Se considera que un tamiz molecular está reactivado cuando se consigue una relación de adsorción de metanol de al menos 0,4, preferiblemente cuando se consigue una relación de adsorción de metanol de al menos 0,6, más preferiblemente cuando se consigue una relación de adsorción de metanol de al menos 0,7, y mucho más preferiblemente cuando se consigue una relación de adsorción de metanol de al menos 0,8. Así, en la forma más práctica de esta invención, un tamiz molecular que tiene un índice de adsorción de metanol de menos que aproximadamente 0,4 es un candidato más probable para reactivar, aunque un tamiz molecular que tenga un índice de adsorción de metanol de menos que 1 es capaz de ser reactivado.

En esta invención, la reactivación se considera demostrada cuando el procedimiento de reactivación da lugar a un aumento relativo en el índice de adsorción de metanol de al menos aproximadamente un 10%. Preferiblemente, el procedimiento de reactivación dará lugar a un aumento en el índice de adsorción de metanol de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 100%, y mucho más preferiblemente al menos aproximadamente 500%, calculándose el aumento como el cambio antes de la reactivación y después de la reactivación sobre una base de tanto por ciento.

Cuanto menor es el índice de adsorción de metanol de un tamiz molecular, más adecuado es el tamiz molecular para reactivar. Desde un punto de vista de la eficiencia, es preferible reactivar un tamiz molecular que tenga un índice de adsorción de metanol de menos que aproximadamente 0,3, más preferiblemente menos que aproximadamente 0,2, y mucho más preferiblemente menos que aproximadamente 0,15. La reactivación completa da lugar a un índice de adsorción de metanol de 1.

Para calcular el índice de adsorción de metanol, tiene que medirse la capacidad de adsorción de metanol. Las técnicas para medir la capacidad de adsorción de metanol son conocidas por los expertos normales en la técnica. En una técnica preferida, se introducen aproximadamente 5 mg de muestra en un analizador termogravimétrico (TGA). La muestra se somete a un procedimiento de tratamiento térmico, el cual incluye: (1) calentar de temperatura ambiente a 450ºC, con una velocidad de calentamiento de 20ºC/min en aire; (2) mantener a 450ºC durante 40 min en aire; y enfriar a 30ºC en aire. Después de que la muestra haya alcanzado 30ºC, el caudal de aire en el TGA se cambia a un caudal de nitrógeno que contiene metanol con una presión parcial de metanol de 0,09 atm. La muestra se pone en contacto con esta mezcla de nitrógeno/metanol durante 180 minutos. La capacidad de adsorción de metanol es el aumento de peso en tanto por ciento en peso después de los 180 minutos de contacto con el vapor de metanol.

En general, el líquido o vapor anhidro se pone en contacto con el tamiz molecular a reactivar en un procedimiento discontinuo o continuo. En ambos procedimientos, el líquido o vapor se pone en contacto con el tamiz molecular durante un tiempo que puede variar de varios minutos a horas o hasta varias semanas. El contacto puede pararse en el momento en el que se haya obtenido un grado de reactivación deseado. Deseablemente, el contacto continúa hasta que se haya obtenido un aumento relativo del índice de adsorción de metanol de al menos aproximadamente un 10%. Deseablemente, el vapor o el líquido se hacen fluir por el tamiz molecular a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0 a 100ºC, preferiblemente de aproximadamente 10 a 60ºC.

La presión a la cual se hace el contacto entre el líquido o el vapor y el tamiz molecular, no es crítica. Deseablemente, la presión está en el intervalo de condiciones de vacío a aproximadamente 0,69 MPa, preferiblemente de aproximadamente 0 a 0,34 MPa.

El catalizador que se usa en esta invención es uno que incorpora un tamiz molecular tipo silicoaluminofosfato (SAPO) y/o aluminofosfato (ALPO). El tamiz molecular comprende una estructura marco cristalina tridimensional microporosa de unidades tetrahédricas de [SiO_2], [AlO_2] y [PO_2] en el caso de SAPOs y una estructura marco cristalina tridimensional microporosa de unidades tetrahédricas de [AlO_2] y [PO_2] en el caso de ALPOs. El modo en que se incorpora Si a la estructura se puede determinar por ^{29}Si MAS RMN. Véase Blackwell y Patton, J. Phys. Chem., 92, 3965 (1988). Los tamices moleculares tipo SAPO preferidos podrán exhibir uno o más picos en el espectro de ^{29}Si MAS RMN, con un desplazamiento químico δ(Si) en el intervalo de -88 a -96 ppm y con un área de pico combinada en ese intervalo de al menos 20% del área total de picos con un desplazamiento químico δ(Si) en el intervalo de -88 a -115 ppm, en el que los desplazamientos químicos δ(Si) se refieren a tetrametilsilano (TMS) externo.

Se prefiere que el tamiz molecular tipo silicoaluminofosfato utilizado en esta invención tenga una relación Si/Al_2 relativamente baja. En general, cuanto más baja sea la relación Si/Al_2, más baja será la selectividad de los compuestos saturados de C_1-C_4, particularmente la selectividad del propano. Es conveniente una relación Si/Al_2 inferior a 0,65, prefiriéndose una relación Si/Al_2 no superior a 0,40, y prefiriéndose particularmente una relación Si/Al_2 no superior a 0,32. Lo que más se prefiere es una relación Si/Al_2 no superior a 0,20,

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfatos y aluminofosfatos se clasifican en general como materiales microporosos que tienen estructuras de anillos con 8, 10, ó 12 miembros. Estas estructuras de anillo pueden tener un tamaño medio de poros en el intervalo de 3,5-15 Å. Los tamices moleculares preferidos son los SAPO y ALPO de poros pequeños que tienen un tamaño medio de poro menor que aproximadamente 5 ángstrom, preferiblemente un tamaño medio de poro en el intervalo de aproximadamente 3,5 ángstrom a 5 ángstrom, más preferiblemente de 3,5 ángstrom a 4,2 ángstrom. Estos tamaños de poro 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 [SiO_2], [AlO_2] y [PO_2] que comparten vértices. Este tipo de estructura es eficaz en transformar diversos compuestos oxigenados en productos olefínicos.

Las unidades tetraédricas de [PO_2] en la estructura marco del tamiz molecular de esta invención se pueden mejorar mediante diversas composiciones. Ejemplos de estas composiciones que contienen fósforo incluyen ácido fosfórico, fosfatos orgánicos tal como fosfato de trietilo, y aluminofosfatos. Las composiciones que contienen fósforo se mezclan con silicio reactivo y composiciones que contienen aluminio en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

Las unidades tetraédricas de [AlO_2] en la estructura marco se pueden colocar mediante diversas composiciones. Ejemplos de estas composiciones que contienen aluminio incluyen alcóxidos de aluminio, tales como isopropóxido de aluminio, fosfatos de aluminio, hidróxido de aluminio, aluminato sódico y pseudoboemita. Las composiciones que contienen aluminio se mezclan con silicio reactivo y composiciones que contienen fósforo en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

Las unidades tetraédricas de [SiO_2] en la estructura marco se pueden colocar mediante diversas composiciones. Ejemplos de estas composiciones que contienen silicio incluyen coloides de sílice y alcóxidos de silicio tal como ortosilicato de tetraetilo. Las composiciones que contienen silicio se mezclan con aluminio reactivo y composiciones que contienen fósforo en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

También se pueden usar SAPO sustituidos en esta invención. Estos compuestos generalmente se conocen como MeAPSO o silicoaluminofosfatos que contienen metales. El metal puede 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, VIIB, VIIIB e IB.

Preferiblemente, 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 [MeO_2]. La unidad tetraédrica [MeO_2] lleva una carga eléctrica neta que depende del estado de valencia del sustituyente metálico. Cuando el componente metálico tiene un estado de valencia de +2, +3, +4, +5, ó +6, la carga eléctrica neta está entre -2 y +2. La incorporación del componente metálico se realiza típicamente añadiendo el componente metálico durante la síntesis del tamiz molecular. Sin embargo, también se puede usar el intercambio iónico post-síntesis. En el intercambio post-síntesis, el componente metálico introducirá cationes en posiciones de intercambio iónico en una superficie abierta del tamiz molecular, no en la estructura misma.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato 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, las formas de los mismos que contienen metales y mezclas de los mismos. Se prefieren SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44 y SAPO-47, particularmente SAPO-18 y SAPO-34, incluyendo las formas de los mismos que contienen metales y mezclas de los mismos. 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 proporciones variables, independientemente de su estado físico. En particular, engloba mezclas físicas así como intercalaciones de al menos dos estructuras diferentes de tamices moleculares.

También se puede incluir un tamiz molecular de aluminofosfato (ALPO) en la composición catalizadora. Los tamices moleculares de aluminofosfato son óxidos microporosos cristalinos que pueden tener una estructura de $AlPO_4$. Pueden tener elementos adicionales dentro de la estructura, típicamente tienen dimensiones de poros uniformes en el intervalo de aproximadamente 3 Å a aproximadamente 10 Å, y son capaces de realizar separaciones selectivas de tamaño de las especies moleculares. Se han descrito más de dos docenas de tipos de estructuras, incluyendo análogos topológicos de zeolita. Una descripción más detallada de los antecedentes y de la síntesis de aluminofosfatos se encuentra en la patente de EE.UU. nº 4.310.440. Las estructuras de ALPO preferidas son ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37 y ALPO-46.

Los ALPO también pueden incluir un sustituyente metálico en su estructura. Preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en magnesio, manganeso, cinc, cobalto y sus mezclas. Estos materiales preferiblemente exhiben propiedades de adsorción, intercambio iónico y/o catalíticas, similares a las composiciones de tamices moleculares de aluminosilicatos, aluminofosfatos y aluminofosfatos de sílice. Miembros de esta clase y su preparación se describen en la patente de EE.UU. nº 4.567.029.

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

$$mR : (M_xAl_yP_z)O_2$$

en la que "R" representa por lo menos un agente plantilla orgánico presente en el sistema de poros intracristalino; "m" representa los moles de "R" presentes por mol de $(M_xAl_yP_z)O_2$ y tiene un valor de 0 a 0,3, dependiendo el valor máximo en cada caso de las dimensiones moleculares del agente de plantilla y del volumen de huecos disponible del sistema de poros del aluminofosfato metálico particular implicado, "x", "y" y "z" representan las fracciones molares del metal "M", (concretamente, magnesio, manganeso, cinc y cobalto), aluminio y fósforo presentes, respectivamente, como óxidos tetraédricos.

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

El tamiz molecular de la presente invención puede contener mezclas de tamices moleculares de silicoaluminofosfatos y aluminofosfatos, como una mezcla física o como una intercalación de dos o más estructuras de tamices moleculares.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfatos y aluminofosfato se sintetizan por métodos hidrotérmicos de cristalización generalmente conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 4.440,871; 4.861.743; 5.096.684; y 5.126.308, cuyos métodos se incorporan a la presente memoria en su totalidad por referencia. Una mezcla de reacción se forma mezclando juntos componentes reactivos de silicio, aluminio y fósforo, junto con al menos una plantilla. Generalmente, la mezcla se sella y se calienta, preferiblemente a presión autógena, a una temperatura de al menos 100ºC, preferiblemente de 100ºC a 250ºC, hasta que se forma un producto cristalino. La formación del producto cristalino puede tomar cualquier tiempo desde aproximadamente 2 horas hasta tanto como 2 semanas. En algunos casos, agitar o sembrar con material cristalino facilitará la formación del producto.

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

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

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

La mezcla de reacción puede contener una o más plantillas. Las plantillas son estructuras que orientan 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 orientada más fuertemente que la otra.

Las plantillas representativas incluyen sales de tetraetilamonio, 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 tetraetilamonio, dipropilamina y sus mezclas. Las sales de tetraetilamonio incluyen hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), fosfato de tetraetilamonio, fluoruro de tetraetilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio. Las sales preferidas de tetraetilamonio son hidróxido de tetraetilamonio y fosfato de tetraetilamonio.

La estructura de los tamices moleculares tipo SAPO y ALPO puede controlarse efectivamente usando combinaciones de plantillas. Por ejemplo, en una realización particularmente preferida, el tamiz molecular de SAPO se fabrica usando una combinación de plantillas de TEAOH y dipropilamina. Esta combinación da lugar a una estructura de SAPO y/o ALPO particularmente deseable para la conversión de compuestos oxigenados, particularmente metanol y éter dimetílico, en olefinas ligeras tales como etileno y propileno.

El tamiz molecular se mezcla (es decir, se combina) típicamente con otros materiales. Cuando se combina, la composición resultante se denomina típicamente un catalizador SAPO o ALPO, comprendiendo el catalizador el tamiz molecular tipo SAPO y/o ALPO.

Los materiales que se pueden combinar con el tamiz molecular pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, óxidos metálicos, otros componentes catalizadores no zeolíticos, componentes catalizadores zeolíticos, óxido de alúmina o sol de alúmina, titania, circona, magnesia, toria, berilia, cuarzo, sílice o sol de sílice y mezclas de los mismos. Estos componentes son también eficaces para reducir, entre otros, el coste total del catalizador, actuando como un sumidero térmico para ayudar a proteger térmicamente el catalizador durante la regeneración, densificando el catalizador y aumentando la fuerza del catalizador. Es particularmente deseable que los materiales inertes que se usan en el catalizador para que actúen como un sumidero térmico tengan una capacidad calorífica de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 cal/gºC, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 cal/gºC, mucho más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 cal/gºC.

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

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

El catalizador se puede someter a una diversidad de tratamientos para conseguir las características físicas y químicas deseadas. Dichos tratamientos incluyen, aunque sin limitarse necesariamente a ello, tratamiento hidrotérmico, calcinación, tratamiento ácido, tratamiento básico, molturación, molturación de bolas, trituración, secado por pulverización y combinaciones de los mismos.

Es particularmente deseable que el tamiz molecular reactivado de esta invención se use en el procedimiento de fabricar un producto olefínico a partir de una alimentación que contenga compuestos oxigenados. Una alimentación que contiene un compuesto oxigenado, y opcionalmente un diluyente o un hidrocarburo añadido separadamente o mezclado con el compuesto oxigenado, se pone en contacto en una zona o volumen de reacción con un catalizador que contiene un tamiz molecular tipo SAPO reactivado. El volumen en el cual tiene lugar dicho contacto se denomina "reactor" en la presente memoria, el cual puede formar parte de un "aparato reactor" o "sistema de reacción". Otra parte del sistema de reacción puede ser un "regenerador", que comprende un volumen en el que se retiran los depósitos carbonosos (o coque) del catalizador, resultantes de la reacción de conversión de olefina poniendo en contacto el catalizador con el medio de regeneración.

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

El método de fabricar el producto olefínico preferido puede incluir la etapa adicional de fabricar estas composiciones a partir de hidrocarburos tales como aceites, carbón, arena asfáltica, esquistos, 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 en alcohol o éter. El gas de síntesis se puede producir por procedimientos conocidos tales como reformado por vapor, reformado autotérmico y oxidación parcial.

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

También se pueden incluir hidrocarburos como parte de la materia prima, concretamente, como coalimentación. Como se define en la presente memoria, los hidrocarburos incluidos con la materia prima son composiciones hidrocarbonadas que se convierten en otra disposición química cuando se ponen en contacto con el catalizador de tamiz molecular. Estos hidrocarburos pueden incluir olefinas, parafinas reactivas, compuestos alquilaromáticos reactivos, aromáticos reactivos o mezclas de los mismos. Las coalimentaciones de hidrocarburos preferidas incluyen propileno, butileno, pentileno, mezclas de hidrocarburos C_4^+, mezclas de hidrocarburos C_5^+ y mezclas de los mismos. Son más preferidas como coalimentación las mezclas de hidrocarburos C^{4+}, siendo las más preferidas las mezclas de hidrocarburos C^{4+} que se obtienen de la separación y reciclado del producto del reactor.

El catalizador carbonizado puede regenerarse poniendo en contacto el catalizador carbonizado con un medio de regeneración para eliminar todo o parte de los depósitos de coque. Esta regeneración puede tener lugar periódicamente en el reactor cesando el flujo de alimentación al reactor, introduciendo un medio de regeneración, cesando el flujo del medio de regeneración, y después re-introduciendo la alimentación al catalizador total o parcialmente regenerado. La regeneración también puede tener lugar periódica o continuamente fuera del reactor eliminando una porción del catalizador desactivado hacia un regenerador separado, regenerando el catalizador con coque en el regenerador y posteriormente reintroduciendo el catalizador regenerado al reactor. La regeneración puede tener lugar en los momentos y condiciones apropiados para mantener un nivel de coque deseado en la totalidad del catalizador dentro del reactor.

En la presente memoria, el catalizador que se ha puesto en contacto con la alimentación en un reactor se define como "expuesto a la alimentación". El catalizador expuesto proporcionará productos de reacción olefínicos de conversión que tienen un contenido sustancialmente menor de propano y coque que un catalizador que está recién formado y regenerado. Típicamente, un catalizador dará menores cantidades de propano cuando se expone a más alimentación, por medio de aumentar el tiempo a un caudal de alimentación dado o aumentando el caudal de alimentación durante un tiempo dado.

En cualquier instante de tiempo dado, parte del catalizador en el reactor será nuevo, parte regenerado y parte carbonizado o parcialmente carbonizado como consecuencia de no haber sido aún regenerado. Por lo tanto, varias porciones del catalizador en el reactor habrán sido expuestas a la alimentación durante diferentes períodos de tiempo. Puesto que el caudal al cual la alimentación fluye al reactor puede variar, la cantidad de alimentación a las diversas porciones del catalizador también puede variar. Para justificar esta variación, se usa el "índice medio de exposición de la alimentación al catalizador (índice ACFE)" para definir cuantitativamente el grado al cual todo el catalizador en el aparato reactor ha sido expuesto a la alimentación.

Cuando se usa en la presente memoria, el índice ACFE es el peso total de alimentación dividido por el peso total de tamiz molecular (es decir, excluyendo el agente ligante, los inertes, etc., de la composición del catalizador) enviado al reactor. La medida debe hacerse en un intervalo de tiempo equivalente, y el intervalo de tiempo debe ser lo bastante largo para ajustar fluctuaciones en el catalizador o en los caudales de alimentación de acuerdo con el reactor y la etapa del procedimiento de regeneración seleccionada para permitir que el sistema sea visto como esencialmente continuo. En el caso de sistemas reactores con regeneraciones periódicas, esto puede variar de horas hasta días o más. En el caso de sistemas reactores con regeneración sustancialmente constante, minutos u horas pueden ser suficientes.

El caudal de catalizador puede medirse mediante una variedad de maneras. En el diseño del equipamiento usado para transportar el catalizador entre el reactor y el regenerador, el caudal de catalizador puede determinarse dada la tasa de producción de coque en el reactor, la concentración media de coque en el catalizador que sale del reactor, y la concentración media de coque en el catalizador que sale del regenerador. En una unidad que opere con un flujo de catalizador continuo, pueden usarse una variedad de técnicas de medida. Muchas de tales técnicas son descritas, por ejemplo, por Michel Louge, "Experimental Techniques", Circulating Fluidized Beds, Grace, Avidan, & Knowlton, eds., Blackie, 1997 (336-337).

En la determinación del índice ACFE sólo puede usarse el tamiz molecular en el catalizador enviado al reactor. Sin embargo, el catalizador enviado al reactor puede ser nuevo o regenerado o una combinación de ambos. El tamiz molecular que puede recircularse a y desde el reactor dentro del aparato reactor (es decir, conductos, tuberías o regiones anulares), y que no ha sido regenerado o no contiene catalizador nuevo, no se ha de usar en la determinación del índice ACFE.

Una alimentación que contiene un compuesto oxigenado, y opcionalmente un hidrocarburo, separadamente o mezclado con el compuesto oxigenado, se pone en contacto con un catalizador que contiene un tamiz molecular tipo SAPO y/o ALPO reactivado en las condiciones del procedimiento efectivas para producir olefinas en un reactor en el que el catalizador tiene un índice ACFE de al menos aproximadamente 1,0, preferiblemente al menos 1,5. Un índice ACFE en el intervalo de aproximadamente 1,0 a 20 es efectivo, siendo deseable un intervalo de aproximadamente 1,5-15. Es particularmente preferido un intervalo de aproximadamente 2-12.

Se puede emplear cualquier sistema de reactor estándar, incluyendo sistemas de lecho fijo, lecho fluido o lecho móvil. Los reactores preferidos son reactores de flujo ascendente en corriente directa y reactores de caída libre en contracorriente de tiempo de contacto corto en los que una alimentación de compuestos oxigenados se puede poner en contacto con un catalizador tipo tamiz molecular a una WHSV de al menos aproximadamente 20 h^{-1}, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20 h^{-1} a 1000 h^{-1}, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20 h^{-1} a 500 h^{-1}. La WHSV se define en la presente memoria como el peso de compuesto oxigenado, e hidrocarburo que puede estar opcionalmente en la alimentación, por hora por peso de contenido de tamiz molecular del catalizador. Debido a que el catalizador o la materia prima pueden contener otros materiales que actúen como inertes o diluyentes, la WHSV se calcula basándose en el peso de la alimentación de compuesto oxigenado, y de cualquier hidrocarburo que pueda estar presente, y del tamiz molecular contenido en el catalizador.

Preferiblemente, la alimentación de compuesto oxigenado se pone en contacto con el catalizador reactivado cuando el compuesto oxigenado está en fase vapor. Como alternativa, el procedimiento se puede llevar 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 conversiones y selectividades de alimentación/producto dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción.

El procedimiento puede llevarse a cabo en general en un amplio intervalo de temperaturas. Un intervalo efectivo de temperaturas de operación puede ser de aproximadamente 200ºC a 700ºC, preferiblemente de aproximadamente 300ºC a 600ºC, más preferiblemente de aproximadamente 350ºC a 550ºC. En el extremo inferior del intervalo de temperaturas, la formación de los productos olefínicos deseados puede llegar a ser notablemente lenta. En el extremo superior del intervalo de temperaturas, el procedimiento puede no formar una cantidad óptima de producto.

Es muy deseable operar a una temperatura de al menos 300ºC y a una Sensibilidad Normalizada de Metano Corregida respecto a la Temperatura (TCNMS) de menos que aproximadamente 0,016. Se prefiere particularmente que las condiciones de reacción para preparar una olefina a partir de un compuesto oxigenado comprendan una WHSV de al menos aproximadamente 20 h^{-1} para producir olefinas y una TCNMS menor que aproximadamente 0,016.

Cuando se usa en la presente memoria, TCNMS se define como la Selectividad Normalizada del Metano (NMS) cuando la temperatura es menor que 400ºC. La NMS se define como el rendimiento del producto metano dividido por el rendimiento del producto etileno, en la que cada rendimiento se mide sobre, o se convierte en, una base de % en peso. Cuando la temperatura es 400ºC o mayor, la TCNMS se define mediante la siguiente ecuación, en la cual T es la temperatura media dentro del reactor en ºC:

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

La presión también puede variar a lo largo de un amplio intervalo, incluyendo presiones autógenas. Las presiones efectivas pueden ser, pero no están necesariamente limitadas a, presiones parciales de compuesto oxigenado de al menos 6,895 kPa, preferiblemente al menos 34,475 kPa. El procedimiento es particularmente efectivo a mayores presiones parciales de compuesto oxigenado, tal como una presión parcial de compuesto oxigenado mayor que 137,9 kPa. Preferiblemente, la presión parcial del compuesto oxigenado es al menos aproximadamente 172,37 kPa, más preferiblemente al menos aproximadamente 206,85 kPa. Para fines prácticos de diseño, es deseable operar a una presión parcial de metanol de no más que aproximadamente 3447,5 kPa, preferiblemente no más que aproximadamente 2758 kPa, mucho más preferiblemente no más que aproximadamente 2068,5 kPa.

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

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

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

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 reactor o en un recipiente separado. El gas de limpieza puede ser cualquier medio sustancialmente inerte que se usa habitualmente. Ejemplos de gases de limpieza son vapor de agua, nitrógeno, helio, argón, metano, CO_2, CO, gas de combustión e hidrógeno.

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

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

Se prefiere que el catalizador dentro del reactor tenga una concentración media de coque efectiva para la selectividad a etileno y/o propileno. Preferiblemente, la concentración media de coque en el catalizador será de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 20% en peso. Con el fin de mantener esta concentración media de coque en el catalizador, el volumen completo de catalizador puede regenerarse parcialmente en condiciones efectivas para mantener el contenido deseado de coque en el catalizador. Sin embargo, se prefiere reciclar sólo una porción del catalizador carbonizado para que entre en contacto con la alimentación sin regenerar. Este reciclo puede realizarse interna o externamente al reactor. La porción del catalizador con coque que se ha de regenerar preferiblemente se regenera bajo condiciones eficaces para obtener un catalizador regenerado que tenga un contenido de coque inferior a 2% en peso, preferiblemente inferior a 1,5% en peso y lo más preferiblemente inferior a 1,0% en peso.

Con el fin de compensar cualquier pérdida de catalizador durante el procedimiento de regeneración o de reacción, se puede añadir catalizador nuevo. Preferiblemente, el catalizador nuevo se añade al catalizador regenerado después de que es eliminado del regenerador, y luego ambos se añaden al reactor. No obstante, el catalizador nuevo se puede añadir al reactor independientemente del catalizador regenerado. Puede añadirse cualquier cantidad de catalizador nuevo, pero se prefiere que se mantenga un índice ACFE de al menos 1,5.

Un experto en la técnica también apreciará que las olefinas producidas mediante la reacción de conversión compuesto oxigenado a olefinas pueden polimerizar para formar poliolefinas, particularmente polietileno y polipropileno. Los procedimientos para formar poliolefinas a partir de olefinas son conocidos en la técnica. Se prefieren los procedimientos catalíticos. Son particularmente preferidos los sistemas catalíticos de metalocenos, de Ziegler/Natta y ácidos.

Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 3.258.455; 3.305.538; 3.364.190; 5.892.079; 4.659.685; 4.076.698; 3.645.992; 4.302.565; y 4.243.691. En general, estos métodos implican poner en contacto el producto olefínico con un catalizador formador de poliolefina a una presión y temperatura eficaces para formar el producto poliolefínico.

Es un catalizador formador de poliolefina preferido un catalizador de metaloceno. El intervalo preferido de temperaturas de operación está entre 50ºC y 240ºC, y la reacción puede llevarse a cabo a baja, media o alta presión, estando en cualquier punto dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 200 bar. Para procedimientos llevados a cabo en disolución, se puede usar un diluyente inerte, y el intervalo preferido de presiones de operación está entre 10 y 150 bar, con un intervalo de temperaturas preferido entre 120ºC y 230ºC. Para procedimientos en fase gaseosa, se prefiere que la temperatura esté en general dentro de un intervalo de 60ºC a 160ºC, y que la presión de operación esté entre 5 y 50 bar.

Además de poliolefinas, se pueden formar numerosos otros derivados de olefina a partir de las olefinas recuperadas de las mismas. Estos incluyen, pero no se limitan a, aldehídos, alcoholes, ácido acético, alfa-olefinas lineales, acetato de vinilo, dicloruro de etileno y cloruro de vinilo, etilbenceno, óxido de etileno, cumeno, alcohol isopropílico, acroleína, cloruro de alilo, óxido de propileno, ácido acrílico, gomas de etileno-propileno, y acrilonitrilo, y trímeros y dímeros de etileno, propileno o butilenos. Los métodos de fabricación de estos derivados son bien conocidos en la técnica, y por tanto no serán tratados en la presente memoria.

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

Ejemplo 1

Se calcinó en atmósfera de N_2 durante 5 horas un tamiz molecular SAPO-34 sintetizado con una plantilla de morfolina, seguido por aire durante 3 horas, a una temperatura de 650ºC para eliminar la plantilla. Se almacenaron muestras de SAPO-34 con la plantilla eliminada a temperatura ambiente y a una humedad relativa de ~90% (disolución saturada de KNO_3) durante 7, 8 y 17 días, respectivamente. La capacidad de adsorción de metanol de las muestras almacenadas, así como de una muestra nueva (almacenada 0 días) se determinó antes y después de ponerlas en contacto con metanol seco (secado con un tamiz molecular de 3A). Las capacidades de adsorción de metanol se midieron en un analizador termográfico convencional (TGA). En un experimento típico, se calentó una muestra en aire desde la temperatura ambiente a 200ºC a 20ºC/min, se mantuvo durante 30 minutos a 200ºC, y a continuación se sometió a una rampa de temperatura a una velocidad de 20ºC/min hasta 625ºC, y se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se analizó la adsorción de metanol. Los resultados se muestran en la fig. 1. A partir de la fig. 1, puede verse que la capacidad de adsorción de metanol puede reactivarse en gran parte a la del tamiz molecular reciente poniendo en contacto con metanol. Incluso después de un almacenamiento de 17 días a una humedad relativamente alta, se calculó que la relación de adsorción de metanol era ~ 0,87.

Ejemplo 2

Se calentó una muestra de tamiz molecular SAPO-34 *in situ* (es decir, en un reactor continuo de lecho fijo) en atmósfera de nitrógeno a 650ºC durante 1 hora para eliminar la plantilla de morfolina. Después de la eliminación de la plantilla, se alimentó metanol continuamente al reactor a una WHSV de 25 h^{-1} mientras se mantenía la temperatura de reacción a 450ºC y la presión de reactor a 172,37 kPag. Los productos de reacción se analizaron con un equipo de GC en línea equipado con un detector FID y uno TCD. La conversión de metanol se calculó como: 100 - (% en peso de metanol + éter dimetílico) dejado en el producto. En la fig. 2 se muestra la conversión de metanol en función de la cantidad de metanol alimentado/gramo de tamiz molecular en el reactor, con la etiqueta “reciente”.

Ejemplo 3

Se calentó una muestra de tamiz molecular SAPO-34 *ex situ* en atmósfera de nitrógeno durante 5 horas a 650ºC, seguido por calentamiento en aire durante 3 horas, para eliminar la plantilla de morfolina. El tamiz sin la plantilla se almacenó luego en condiciones ambientales durante 7 días. Después del almacenamiento de 7 días, la muestra se calentó *in situ* (es decir, en un reactor continuo de lecho fijo) en atmósfera de nitrógeno a 625ºC durante 1 hora. A continuación, la muestra se evaluó respecto a la conversión de metanol como en el ejemplo 1. El resultado se muestra en la fig. 2, con la etiqueta “envejecido 7 días; sin extracción con MeOH”.

Ejemplo 4

Se calentó una muestra de tamiz molecular SAPO-34 *ex situ* en atmósfera de nitrógeno durante 5 horas a 650ºC, seguido por calentamiento en aire durante 3 horas a 650ºC, para eliminar la plantilla de morfolina. El tamiz sin la plantilla se almacenó luego en condiciones ambientales durante 8 días. Después de un almacenamiento de 8 días, la muestra se puso en contacto con metanol *in situ* (es decir, en un reactor continuo de lecho fijo) bombeando metanol (~7,5 g/h) por el tamiz molecular a temperatura ambiente durante 1,5 horas. Después del contacto, el tamiz molecular

se puso en contacto con nitrógeno (100 mL/min) a temperatura ambiente durante 80 minutos para evaporar el metanol. A continuación, el tamiz se calentó en nitrógeno a 625ºC durante 1 hora. A continuación, la muestra se evaluó respecto a la conversión de metanol como en el ejemplo 1. El resultado se muestra en la fig. 2, con etiqueta "envejecido 8 días + extracción *in situ* con MeOH".

La fig. 2 muestra que un tamiz molecular tipo SAPO envejecido durante 7 días casi no tiene ninguna actividad catalítica. Sin embargo, un tamiz molecular tipo SAPO envejecido durante 8 días y puesto en contacto con metanol reactivará la actividad catalítica del tamiz molecular a esencialmente la de un tamiz molecular reciente o no envejecido.

Ejemplo 5

Se calentó un tamiz molecular SAPO-34 en atmósfera de nitrógeno durante 5 horas, seguido por calentamiento en aire durante 3 horas a una temperatura de 650ºC para eliminar la plantilla de morfolina. Se almacenaron muestras de SAPO-34 sin la plantilla a temperatura ambiente a una humedad relativa de ~90% (disolución saturada de KNO_3) durante el tiempo suficiente para obtener una relación de adsorción de metanol igual a o menor que 0,3. A continuación, las muestras se pusieron en contacto con un líquido o vapor polar, y se determinó la relación de adsorción de metanol. Los resultados se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Líquido o vapor extractante	Relación de adsorción de metanol antes de la extracción	Relación de adsorción de metanol después de la extracción
Metanol	0,09	1
Agua en metanol al 9% en peso	0,3	0,9
Agua en metanol al 16% en peso	0,2	0,9
Agua en metanol al 20% en peso	0,09	0,4
Agua en metanol al 27% en peso	0,2	0,5
Metanol vapor; presión parcial de metanol ~0,12 bar	0,09	0,9
Etanol	0,2	0,85
Propilamina	0,09	0,9
Acetonitrilo	0,09	0,9

La relación de adsorción de metanol es una medida del grado de reactivación. El aumento en porcentaje de la relación de adsorción de metanol es una indicación directa del aumento en porcentaje de la reactivación del catalizador. La tabla 1 muestra que los compuestos polares son particularmente efectivos para reactivar la actividad catalítica de un tamiz molecular tipo SAPO.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reactivar un tamiz molecular tipo silicoaluminofosfato y/o aluminofosfato, que comprende:

- proporcionar un tamiz molecular tipo silicoaluminofosfato y/o aluminofosfato que tiene una actividad catalítica disminuida como resultado del contacto con humedad; y

- poner en contacto el tamiz molecular con un líquido o vapor que contiene no más que 30% en peso de agua, siendo dicho líquido o vapor un alcohol, éter, cetona, ácido carboxílico, aldehído, base orgánica que contiene nitrógeno, o una de sus mezclas, hasta que la relación de adsorción de metanol se incremente en al menos 10%.

2. El método según la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular se pone en contacto con el líquido o vapor hasta que la relación de adsorción de metanol se incremente en al menos 50%.

3. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el tamiz molecular se pone en contacto con el líquido o vapor hasta que la relación de adsorción de metanol se incremente en al menos 100%.

4. El método según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tamiz molecular se pone en contacto con el líquido o vapor hasta que la relación de adsorción de metanol se incremente en al menos 500%.

5. El método según las reivindicaciones 1 a 4, en el que vapor o líquido se hace fluir por el tamiz molecular a una temperatura en el intervalo de 0ºC a 100ºC.

6. El método según las reivindicaciones 1 a 5, en el que vapor o líquido se hace fluir por el tamiz molecular a una temperatura en el intervalo de 10ºC a 60ºC.

7. El método según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tamiz molecular se pone en contacto con el líquido o vapor a una presión en el intervalo de vacío a 0,69 MPa.

8. El método según las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tamiz molecular se pone en contacto con el líquido o vapor a una presión en el intervalo de 0 a 0,34 MPa.

9. El método según las reivindicaciones 1 a 8, en el que el líquido o vapor contiene menos que 20% en peso de agua.

10. El método según las reivindicaciones 1 a 9, en el que el líquido o vapor contiene menos que 10% en peso de agua.

11. El método según las reivindicaciones 1 a 10, en el que el líquido o vapor tiene un diámetro cinético de no más que 1,5 veces el tamaño medio de poro del tamiz molecular.

12. El método según las reivindicaciones 1 a 11, en el que el líquido o vapor tiene un diámetro cinético de no más que 1,3 veces el tamaño medio de poro del tamiz molecular.

13. El método según las reivindicaciones 1 a 12, en el que el líquido o vapor se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, éter dimetílico, acetona, propilamina, y acetonitrilo.

14. El método según las reivindicaciones 1 a 13, en el que el líquido o vapor es metanol.

15. El método según las reivindicaciones 1 a 14, en el que el tamiz molecular se selecciona del 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, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-31, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, y ALPO-6, sus formas que contienen metales, y sus mezclas.

16. El método según las reivindicaciones 1 a 15, en el que el tamiz molecular tipo silicoaluminofosfato se selecciona del grupo que consiste en SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-47, ALPO-18, ALPO-34, sus formas que contienen metales, y sus mezclas.

17. El método según las reivindicaciones 1 a 15, en el que el tamiz molecular tipo silicoaluminofosfato se selecciona del grupo que consiste en SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-47, ALPO-18 y ALPO-34, sus formas que contienen metales, y sus mezclas.

18. El método según las reivindicaciones 1 a 17, en el que el líquido o vapor tiene una afinidad protónica en fase gaseosa mayor o igual que la afinidad protónica del agua.

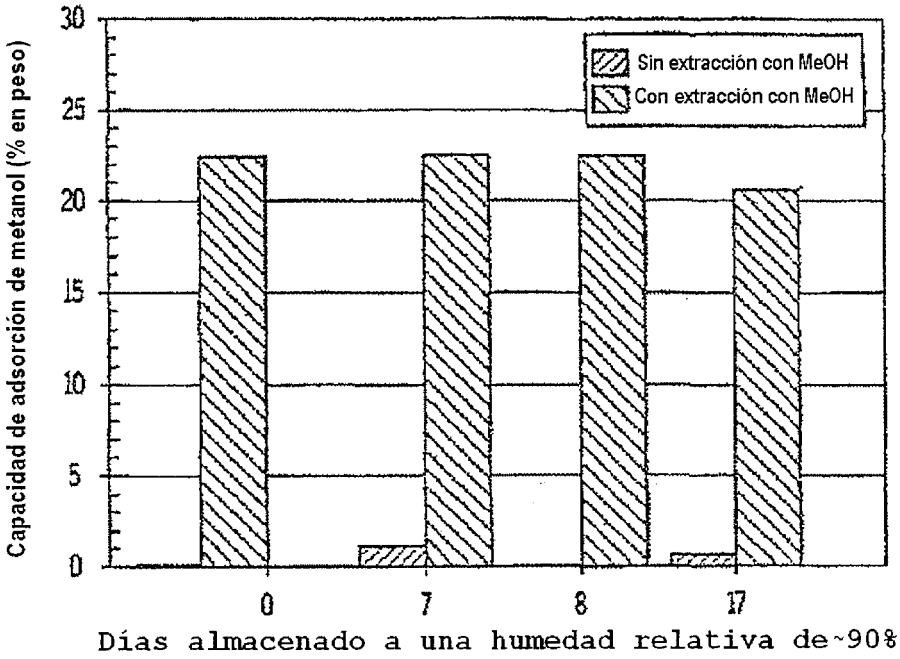

Capacidad de adsorción de metanol (% en peso)
30
25
20
15
10
5
0
Sin extracción con MeOH
Con extracción con MeOH
0
7
8
17
Días almacenado a una humedad relativa de~90%

FIG. 1

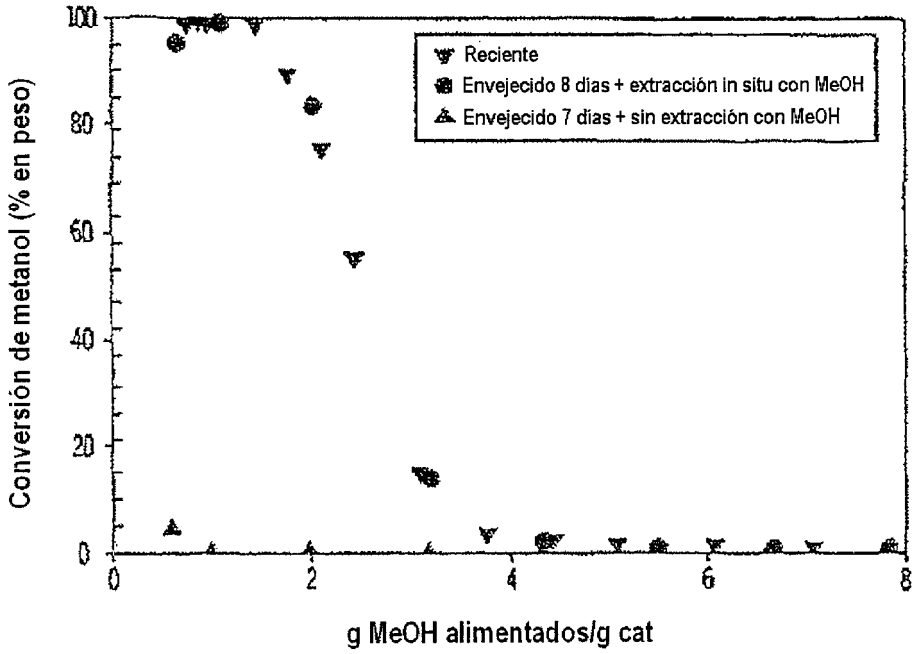

Reciente
Envejecido 8 dias + extracción in situ con MeOH
Envejecido 7 dias + sin extracción con MeOH
Conversión de metanol (% en peso)
g MeOH alimentados/g cat
0
20
40
60
80
100
0
2
4
6
8

FIG. 2