



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 486**

51 Int. Cl.:

B01J 29/04 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

C01B 37/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00311133 .3**

96 Fecha de presentación : **13.12.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1214974**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.06.2002**

54

Título: **Tamiz molecular de aluminofosfato metálico con morfología cristalina cúbica y procedimiento de conversión de metanol en olefina utilizando el tamiz.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73

Titular/es: **UOP L.L.C.**
25 East Algonquin Road
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US

72

Inventor/es: **Barger, Paul T.;**
Wilson, Stephen T. y
Reynolds, Thomas M.

74

Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

Tamiz molecular de aluminofosfato metálico con morfología cristalina cúbica y procedimiento de conversión de metanol en olefina utilizando el tamiz.

Antecedentes de la invención

El limitado suministro y el aumento del costo del petróleo crudo han incitado la búsqueda de procesos alternativos para producir productos de hidrocarburo. Un proceso tal es la conversión de metanol en hidrocarburos y especialmente en olefinas ligeras (por olefinas ligeras es entendido las olefinas C₂ a C₄). El interés en el proceso de conversión de metanol en olefina (MTO) está basado en el hecho de que el metanol puede ser obtenido del carbón o del gas natural mediante la producción del gas de síntesis que luego es procesado para producir metanol.

Los procesos para convertir metanol en olefinas ligeras son bien conocidos en el arte. Inicialmente fueron utilizados aluminosilicatos o zeolitas como catalizadores necesarios para realizar la conversión. Por ejemplo, ver US-A-4,238,631; US-A-4,328,384, US-A-4,423,274. Estas patentes describen además la deposición de coque sobre las zeolitas para aumentar la selectividad a las olefinas ligeras y reducir al mínimo la formación de subproductos de C₅₊. El efecto del coque es reducir el diámetro del poro de la zeolita.

El arte anterior también divulga que los silico-aluminofosfatos (SAPO) pueden ser utilizados para catalizar el proceso de conversión del metanol en olefina. Así, la US-A-4,499,327 divulga que gran parte de la familia SAPO de los tamices moleculares puede ser utilizada para convertir el metanol en olefinas. La patente '327 también divulga que los SAPO preferidos son aquellos que tienen poros lo suficientemente grandes para adsorber xenón (diámetro cinético de 4,0 Å) pero lo suficientemente pequeño para excluir el isobutano (diámetro cinético de 5,0 Å). Un SAPO particularmente preferido es el SAPO-34.

La US-A-4,752,651 divulga el uso de tamices moleculares no zeolíticos (NZMS) incluyendo los tamices moleculares de ELAPO y MeAPO para catalizar la reacción de metanol en olefina.

El efecto del tamaño de partícula del tamiz molecular en actividad también ha sido documentado en la US-A-5,126,308. En la patente '308 es divulgado que los tamices moleculares en los cuales 50% de las partículas del tamiz molecular tienen un tamaño de partícula menor de 1,0 μm y no más del 10% de las partículas tienen un tamaño de partícula mayor de 2,0 μm tienen actividad y/o durabilidad aumentada. La patente '308 también divulga que restringiendo el contenido de silicio de alrededor de 0,005 a alrededor de 0,05 fracción molar también mejora el rendimiento catalítico. La WO 00/41986 y EP-A-0 541 915 divulga un tamiz molecular de zeolita SAPO-34 y ELAPO.

En contraste con este arte, los solicitantes han descubierto que los tamices moleculares como es definido en las reivindicaciones 1 a la 5 producen una cantidad mayor de etileno que de propileno. Esta selectividad aumentada es una característica muy conveniente de un catalizador de MTO. Esta morfología es obtenida controlando el contenido de metal (EL) del tamiz molecular y el tiempo de cristalización durante la síntesis del tamiz molecular.

Resumen de la invención

Como fue planteado, esta invención se refiere a un ELAPO que contiene el catalizador y a un proceso para convertir metanol en olefinas ligeras usando el catalizador como es definido en las reivindicaciones 1 a la 7.

Estos y otros objetos y realizaciones de la invención serán más evidentes después de la descripción detallada de la invención.

Descripción detallada de la invención

Una característica esencial del proceso de la presente invención es un tamiz molecular de ELAPO. Los ELAPO son tamices moleculares que tienen una estructura en celosía microporosa tridimensional de unidades tetraédricas de AlO₂, PO₂ y EL O₂. Los ELAPO tienen generalmente la fórmula empírica



donde EL es un metal seleccionado del grupo consistente en silicio, magnesio, cinc, hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo y mezclas de los mismos, "x" es la fracción molar del EL y tiene un valor de al menos 0,005, y "y" es la fracción molar del Al y tiene un valor de al menos 0,01, "z" es la fracción molar del P y tiene un valor de al menos 0,01 y x+y+z=1. Cuando EL es una mezcla de metales, "x" representa la cantidad total de la mezcla de metal presente. Los metales preferidos (EL) son silicio, magnesio y cobalto siendo el silicio especialmente preferido.

La preparación de varios ELAPO es bien conocida en el arte y puede ser encontrada en US-A: 4,554,143 (FeAPO); 4,440,871 (SAPO); 4,853,197 (MAPO, MnAPO, ZnAPO, CoAPO); 4,793,984 (CAPO), 4,752,651 y 4,310,440. Generalmente, los tamices moleculares de ELAPO son sintetizados mediante cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas del EL, aluminio, fósforo y un agente plantilla. Las fuentes reactivas del

EL son las sales de metal tales como las sales de cloruro y de nitrato. Cuando el EL es silicio una fuente preferida es la sílice pirogénica, coloidal o precipitada. Las fuentes reactivas preferidas del aluminio y del fósforo son la alúmina de pseudo-boehmita y el ácido fosfórico. Los agentes plantillas preferidos son las aminas y los compuestos de amonio cuaternario. Un agente plantilla especialmente preferido es el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH).

La mezcla de reacción es colocada en un recipiente de presión sellado, opcionalmente forrado con un material plástico inerte tal como politetrafluoroetileno y calentado preferencialmente bajo presión autógena a una temperatura entre 50°C y 250°C y preferencialmente entre 100°C y 200°C durante un tiempo suficiente para producir cristales del tamiz molecular de ELAPO. Típicamente el tiempo varía de 1 hora a 120 horas y preferencialmente de 24 horas a 48 horas. El producto deseado es recuperado por cualquier método conveniente tal como centrifugación o filtración.

Los tamices moleculares de ELAPO de esta invención tienen predominantemente una morfología cristalina de placa. Por predominante se entiende más de 50% de los cristales. Preferencialmente al menos 70% de los cristales tienen una morfología de placa y lo más preferido al menos 90% de los cristales tienen una morfología de placa. Especialmente es obtenida buena selectividad (C_2^- contra C_3^-) cuando al menos 95% de los cristales tienen una morfología de placa. Por morfología de placa se entiende que los cristales tengan el aspecto de placas rectangulares. Más importantemente, la relación de aspecto es menor que o igual a 5. La relación de aspecto es definida como la proporción de la dimensión cristalina más grande dividida por la dimensión cristalina más pequeña. Una morfología preferida que es abarcada dentro de la definición de placa es la morfología cúbica. Por cúbica se entiende no solo los cristales en los cuales todas las dimensiones son iguales, sino también aquellos en los cuales la relación de aspecto es menor que o igual a 2. También es necesario que la dimensión cristalina más pequeña promedio sea al menos 0,1 micrones y preferencialmente al menos 0,2 micrones.

Como es mostrado en los ejemplos, la morfología de los cristales y de la dimensión cristalina más pequeña promedio es determinada examinando el tamiz molecular de ELAPO usando el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y midiendo los cristales para obtener un valor promedio para la dimensión más pequeña.

Sin desear estar limitado por una teoría particular cualquiera, parece que un grosor mínimo es requerido de modo que la trayectoria de difusión para la desorción de etileno y propileno sea suficientemente larga para permitir la diferenciación de las dos moléculas. Como el etileno es un producto más valioso, controlando las dimensiones cristalinas se puede maximizar la formación de etileno. Como será mostrado en los ejemplos, cuando la dimensión más pequeña es menor que 0,1, la proporción de etileno a propileno (C_2^-/C_3^-) es alrededor de 1,2, mientras que cuando la dimensión más pequeña es mayor que 0,1 micrones, la proporción de C_2^-/C_3^- es 1,4. Esto proporciona una mayor producción del etileno.

Los ELAPO que son sintetizados usando el proceso descrito anteriormente contendrán generalmente algo del agente plantilla orgánico en sus poros. Para que los ELAPO sean catalizadores activos, el agente plantilla en los poros debe ser eliminado calentando el polvo de ELAPO en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de alrededor de 200° a alrededor de 700°C hasta que la plantilla es eliminada, generalmente algunas horas.

En la invención el contenido de metal (EL) varía de 0,005 a 0,05 fracción molar. Si el EL es más de un metal entonces la concentración total de todos los metales está entre 0,005 y 0,05 fracción molar. Una realización especialmente preferida es una en la cual el EL es silicio (llamado generalmente SAPO). Los SAPO que pueden ser utilizados en la presente invención es cualquiera de los descritos en la patente US-A-4,440,871. De las estructuras cristalográficas específicas descritas en la patente '871, es preferido el SAPO-34, es decir, la estructura tipo 34. La estructura del SAPO-34 se caracteriza porque adsorbe el xenón pero no adsorbe el isobutano, indicando que tiene una abertura del poro de alrededor de 4,2 Å.

El tamiz molecular de ELAPO de esta invención puede ser utilizado solo o puede ser mezclado con un aglutinante y conformado en formas tales como extrudados, píldoras, esferas, etc. Cualquier óxido inorgánico bien conocido en el arte puede ser utilizado como aglutinante. Los ejemplos de aglutinantes que pueden ser utilizados incluyen alúmina, sílice, aluminio-fosfato, sílice-alúmina, etc. Cuando es utilizado un aglutinante, la cantidad de ELAPO que está contenida en el producto final oscila entre 10 a 90 por ciento por peso y preferencialmente entre 30 a 70 por ciento por peso.

La conversión de metanol en olefinas ligeras es efectuada poniendo en contacto el metanol con el catalizador de ELAPO en condiciones de conversión, formando así las olefinas ligeras deseadas. El metanol puede estar en fase líquida o de vapor siendo preferida la fase de vapor. La puesta en contacto del metanol con el catalizador de ELAPO puede ser realizada en un modo continuo o en un modo por lotes siendo preferido un modo continuo. La cantidad de tiempo que el metanol está en contacto con el catalizador de ELAPO debe ser suficiente para convertir el metanol en los productos de olefina ligera deseados. Cuando el proceso es realizado en un proceso por lotes, el tiempo de contacto varía de alrededor de 0,001 hora a alrededor de 1 hora y preferencialmente de alrededor de 0,01 hora a alrededor de 1,0 hora. Tiempos de contacto mayores son utilizados a temperaturas más bajas mientras que tiempos más cortos se utilizan a temperaturas más elevadas. Además, cuando el proceso es realizado en un modo continuo, la Velocidad Espacial en Peso por Hora (WHSV) basada en el metanol puede variar de alrededor de 1 hr^{-1} a alrededor de 1000 hr^{-1} y preferencialmente de alrededor de 1 hr^{-1} a alrededor de 100 hr^{-1} .

ES 2 307 486 T3

Generalmente, el proceso debe ser realizado a temperaturas elevadas para formar olefinas ligeras a un ritmo bastante rápido. Así, el proceso debe ser realizado a una temperatura de 300°C a 600°C, preferencialmente de 400°C a 550°C y más preferencialmente de 450°C a 525°C. El proceso puede ser realizado a lo largo de una amplia gama de presión incluyendo la presión autógena. Así, la presión puede variar de alrededor de 0 kPa a 1724 kPa y preferencialmente de 34 kPa a 345 kPa.

Opcionalmente, la materia prima de metanol puede ser diluida con un diluyente inerte para convertir más eficientemente el metanol en olefinas. Los ejemplos de diluyentes que pueden ser utilizados son helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, vapor, hidrocarburos parafínicos, por ejemplo, metano, hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno y mezclas de los mismos. La cantidad de diluyente usada puede variar considerablemente y es generalmente de 5 a 90 por ciento en moles de la materia prima y preferencialmente de 25 a 75 por ciento en moles.

La configuración real de la zona de reacción puede ser cualquier aparato de reacción catalítica conocido en el arte. Así, puede ser utilizada una sola zona de reacción o un número de zonas dispuestas en serie o paralelo. En tales zonas de reacción la materia prima del metanol es fluida a través de un lecho que contiene el catalizador de ELAPO. Cuando se utilizan múltiples zonas de reacción, uno o más catalizadores de ELAPO puede ser utilizado en serie para producir la mezcla deseada del producto. En lugar de un lecho fijo, puede ser utilizado un sistema de lecho dinámico, por ejemplo, fluidizado o móvil. Tal sistema dinámico facilitaría cualquier regeneración del catalizador de ELAPO que pueda ser necesaria. Si es necesaria la regeneración, el catalizador de ELAPO puede ser introducido continuamente como un lecho móvil a una zona de regeneración donde puede ser regenerado por medios tales como oxidación en una atmósfera que contiene oxígeno para eliminar los materiales carbonosos.

Los ejemplos siguientes son presentados para ilustrar esta invención y no están concebidos como limitaciones indebidas sobre alcance generalmente amplio de la invención como es precisado en las reivindicaciones adjuntadas.

Ejemplo 1

Una serie de tamices moleculares (SAPO) fue preparada mediante el siguiente procedimiento. En un recipiente fue combinado ácido ortofosfórico (85%) con agua. A esto se agregó un hidrosol de sílice y una solución acuosa al 35% por peso de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Finalmente, fueron agregados y mezclados alúmina en forma de pseudo-boehmita junto con agua y material de siembra de SAPO-34. Las mezclas resultantes tenían composiciones en proporciones molares de óxido como es planteado en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Composiciones De La Mezcla De Reacción Para SAPO						
Ident. de la muestra	Tiempo de Reacción	TEAOH	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O
A	48	1,0	0,10	1,0	1,0	35
B	48	1,0	0,10	1,0	1,0	35
C	48	1,0	0,10	1,0	1,0	45
D	24	1,0	0,10	1,0	1,0	45
E	36	1,0	0,15	1,0	1,0	40
F	48	1,0	0,20	1,0	1,0	45

Ahora la mezcla fue colocada en un reactor de acero a presión equipado con un agitador de turbina. La mezcla ahora fue agitada y calentada hasta 100°C durante un período de 6 horas, mantenida a 100°C durante 6 horas, luego calentada a 175°C durante un periodo de 3 horas y mantenida allí durante el tiempo de reacción de 24, 36 o 48 horas. Finalmente, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y el producto sólido recuperado por centrifugación y lavado con agua. Todos los productos fueron analizados y fue descubierto que eran tamices moleculares SAPO-34.

Ejemplo 2

Los catalizadores preparados en el Ejemplo 1 fueron evaluados para la conversión de metanol en olefinas ligeras en una planta experimental de lecho fijo. Una muestra de 4 gramos en forma de aglomerados de 20-40 mesh fue utilizada para la prueba. Antes de realizar la prueba, cada muestra fue calcinada al aire en un horno de mufla a 650°C durante 2 horas y luego pretratada en el sitio calentando a 400°C durante 1 hora en nitrógeno. Ahora la muestra pretratada fue puesta en contacto con una alimentación consistente en metanol y H₂O en una relación molar de 1/0,44 a 435°C, 5 psig y 2,5 hr⁻¹ MeOH WHSV. La composición del efluente fue medida mediante una GC en línea después de 30 minutos en la corriente para determinar la conversión y la selectividad iniciales. La conversión completa fue obtenida inicialmente con todos los catalizadores pero disminuyó con el tiempo en la corriente a medida que los catalizadores se desactivaron. La tabla 2 presenta la selectividad al etileno y propileno y la proporción del producto de etileno/propileno en el momento en que la conversión era de 99% para cada catalizador.

TABLA 2

Efecto de la Dimensión Cristalina en la Producción de Etileno/Propileno

Ident. del Catalizador	Dimensión más pequeña promedio (Micrones)	Morfología Cristalina	Selectividad (%) C ₂ =/C ₃ =	C ₂ =/C ₃ =
A	0,07	Placas finas	82,4	1,17
B	0,08	Placas	79,2	1,18
C	0,09	Placas finas	82,2	1,25
D	0,13	Placas	80,8	1,40
E	0,17	Placas	81,2	1,41
F	0,58	Cúbica	78,7	1,48

La dimensión más pequeña promedio de la cristallita fue determinada midiendo 20 cristallitas representativas en uno o más micrografos obtenidos usando un Microscopio Electrónico de Barrido con ampliación de 30,000x. Los datos indican que cuando la dimensión cristallina más pequeña es mayor de 0,1 micrones y la morfología cristallina es de placas, es producida una mayor cantidad de etileno. También se observa que cuando la morfología cristallina es cúbica y la dimensión más pequeña es mayor de 0,2 micrones, se obtiene la producción más alta de etileno. Observe que cuando la dimensión más pequeña es menos de 0,1, se obtienen pobres resultados (mayor producción de propileno) aun cuando la morfología cristallina es de placas.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para convertir metanol en olefinas ligeras que comprende un tamiz molecular de aluminofosfato metálico cristalino que tiene una composición química empírica sobre una base anhidra expresada por la fórmula:



donde EL es un metal seleccionado del grupo consistente en silicio, magnesio, cinc, hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo y mezclas de los mismos, “x” es la fracción molar del EL y tiene un valor de al menos 0,005 a 0,05, “y” es la fracción molar del Al y tiene un valor de al menos 0,01, “z” es la fracción molar del P y tiene un valor de al menos 0,01 y $x+y+z=1$, **caracterizado** el tamiz molecular porque más del 50% de los cristales tiene una morfología cristalina de placa, donde la dimensión cristalina más pequeña promedio es al menos 0,1 micrones y tiene una relación de aspecto no mayor que 5.

2. El catalizador de la reivindicación 1, donde el metal EL es seleccionado del grupo consistente en silicio, magnesio, cobalto y mezclas de los mismos.

3. El catalizador de la reivindicación 2, donde el metal EL es silicio y el tamiz molecular tiene la estructura cristalina del SAPO-34.

4. El catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 3 donde el catalizador comprende un tamiz molecular de aluminofosfato metálico y un aglutinante de óxido inorgánico seleccionado del grupo consistente en alúmina, sílice, fosfato de aluminio, sílice-alúmina y mezclas de los mismos.

5. El catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el tamiz molecular está presente en una cantidad de 10 a 90 por ciento por peso del catalizador.

6. Un proceso para convertir metanol en olefina ligera que comprende la puesta en contacto del metanol con el catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 en condiciones de conversión.

7. El proceso de la reivindicación 6, donde las condiciones de conversión están a una temperatura de 300°C a 600°C, una presión de 0 kPa a 17224 kPa y una velocidad espacial en peso por hora de 1 a 100 hr^{-1} .