



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 230 359**

⑤① Int. Cl.⁷: **B01J 29/06**

B01J 37/00

B01J 29/04

C10G 3/00

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01964327 .9**

⑧⑥ Fecha de presentación: **21.08.2001**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1331993**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2003**

⑤④ Título: **Preparación de catalizadores de tamiz molecular utilizando microfiltración.**

③⑩ Prioridad: **28.09.2000 US 672469**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2005

⑦③ Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**
4500 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-4500, US

⑦② Inventor/es: **Clem, Kenneth, R.;**
Martens, Luc, R., M.;
Vaughn, Stephen, N.;
Stafford, Paul, R.;
Kress, John, W. y
Mertens, Machteld, M.

⑦④ Agente: **Tavira Montes-Jovellar, Antonio**

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

Preparación de catalizadores de tamiz molecular utilizando microfiltración.

5 Área de la invención

Esta invención se refiere a catalizadores de tamiz molecular y a un método para fabricar dichos catalizadores. En particular, la invención está dirigida a un método para preparar una suspensión de sólidos que contiene tamiz molecular utilizando microfiltración. La invención también está dirigida a la conversión de un compuesto oxigenado en un producto que contiene olefina mediante el contacto del compuesto oxigenado con el catalizador de la invención.

Antecedentes de la invención

Las olefinas, particularmente las olefinas ligeras, se han producido tradicionalmente a partir de productos del petróleo mediante craqueo catalítico o por vapor. Los compuestos oxigenados, sin embargo, están resultando una materia prima base alternativa para la producción de olefinas ligeras. Los compuestos oxigenados particularmente prometedores como materias prima base son alcoholes, tales como metanol y etanol, dimetiléter, metiletiléter, dietiléter, carbonato de dimetilo y formato de metilo. Muchos de estos compuestos oxigenados pueden producirse a partir de diferentes fuentes que incluyen gas de síntesis derivado de gas natural; líquidos del petróleo; materiales carbonados, que incluyen carbón; plásticos reciclados; desechos municipales; o cualquier material orgánico apropiado. Debido a la amplia variedad de fuentes relativamente económicas, los alcoholes, los derivados de alcoholes, y otros compuestos oxigenados tienen futuro como una fuente económica que no procede del petróleo para la producción de olefinas ligeras.

Una manera de producir olefinas es mediante la conversión catalítica de metanol utilizando un catalizador de tamiz molecular de silicoaluminofosfato (SAPO). Véanse, por ejemplo, las Patentes de EEUU Nos. 5.912.393 y 5.191.141 de Barger *et al.* La Patente de EEUU No. 4.499.327 de Kaiser, describe la producción de olefinas a partir de metanol utilizando catalizadores de tamiz molecular SAPO. El proceso puede llevarse a cabo a una temperatura entre 300°C y 500°C, a una presión entre 0,1 atmósfera y 100 atmósferas, y a una velocidad espacial horaria peso (WHSV) entre 0,1 y 40 h⁻¹.

La Patente de EEUU No. 4.130.485 de Dyer *et al.* describe un método para concentrar sólidos particulados que tienen una distribución del tamaño de las partículas de aproximadamente 0,1 a 50 micrómetros utilizando un microfiltro sólido, poroso, tubular. El agua de lavado se añade a la suspensión de sólidos mientras la suspensión de sólidos se concentra mediante el microfiltro hasta que se obtiene la pureza deseada de la suspensión de sólidos. La adición del líquido de lavado se detiene, y la suspensión de sólidos se concentra más hasta alcanzar un contenido en sólidos del 11%.

La Solicitud de Patente UK 1.356.741 describe un método para concentrar sólidos biológicos con al menos dos microfiltros en serie. El primer microfiltro tiene un tamaño de poro de 0,45 μm , y el segundo es un filtro con un poro de 0,22 μm .

La Patente de EEUU No. 5.919.721 de Potter describe la utilización de un microfiltro para maximizar la cantidad de tamiz molecular de zeolita en menos de 1 μm en el concentrado. La suspensión de sólidos inicial del catalizador contiene sólidos con un tamaño medio de 0,3 micrómetros y con una concentración inicial de aproximadamente 20% en peso de sólidos. El concentrado final de la suspensión de sólidos tiene aproximadamente 40% en peso de sólidos. Después de lavados repetidos con el líquido de lavado, el concentrado se recoge del microfiltro y se seca mediante filtración en vacío.

La Patente de EEUU No. 5.126.308 sugiere que el tamiz molecular SAPO con un diámetro medio de partícula del cual el 50% es menor de 1,0 μm y no más del 10% es mayor de 2,0 μm da lugar a un incremento de la actividad catalítica y de la selectividad. El SAPO preparado en laboratorio se recupera mediante centrifugación, se lava con agua, se seca, y se forma en gránulos.

Inui *et al.* en Applied Catalysis, vol. 58, p. 155-163, 1990, muestra que pueden prepararse partículas de SAPO-34 relativamente pequeñas mediante lo que se conoce como un método de cristalización rápida. Este método produce partículas de SAPO-34 en el intervalo de 0,5 a 2 μm . El SAPO preparado en el laboratorio se lava con agua, se recupera mediante centrifugación y se seca.

Después de que se hayan preparado las partículas del tamiz molecular, las partículas del tamiz molecular deben separarse de su mezcla de preparación o de la disolución de cristalización. Los procesos convencionales a escala de laboratorio incluyen centrifugación y filtración por presión. Sin embargo, se ha visto que estos dos métodos no resultan prácticos para la producción de partículas del tamiz molecular a escala comercial. Un proceso de centrifugación a gran escala, debido a los costes de capital y operativos, no resulta práctico desde un punto de vista económico. En el caso de la filtración por presión, las partículas más pequeñas forman una torta compacta en el filtro por encima del medio de filtrado. El resultado es un descenso significativo de la velocidad de flujo del líquido de lavado a través de la torta del filtro y a través de los poros del filtro lo que da lugar a tiempos de procesamiento más largos. También pueden

desarrollarse conductos en la torta del filtro que permiten al líquido de lavado pasar a través de la torta del filtro sin ponerse en contacto con la mayoría de las partículas del tamiz molecular. Como resultado, el tamiz molecular no se lava adecuadamente, y los contaminantes de la mezcla de preparación se incorporan en el catalizador.

5 La formación de la torta de filtro compacta también da lugar a unas caídas de presión importantes a través del medio de filtrado, lo que puede dar lugar a un mal funcionamiento del medio de filtrado. La mayoría de los filtros de presión están diseñados para aguantar una caída máxima de presión de aproximadamente 75 psi. La caída de la presión a través de un lecho de sólidos es proporcional al flujo de masa del filtrado a través del filtro, a la viscosidad del filtrado (por lo que el agua caliente se utiliza frecuentemente para reducir la viscosidad), al espesor de la torta, y a la resistencia de la torta. La resistencia de la torta es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de partícula efectivo, y proporcional a la porosidad de la torta. Como ejemplo, una caída de presión a través de un lecho de sólidos con un diámetro de 0,3 micrómetros será de al menos 16 veces la caída de presión a través de un lecho de sólidos con un diámetro de 1,2 micrómetros, debido al menor tamaño de las partículas, asumiendo que todas las demás propiedades son iguales. Es más, debido a que estas partículas de menor tamaño se comprimen más fácilmente, el volumen de huecos (relacionado con la porosidad del lecho) también descende, lo que resulta en una caída de presión todavía mayor. De acuerdo con esto, los procesos de filtración convencionales resultan dificultosos debido a estas caídas de presión importantes a través de lechos de partículas pequeñas.

Se necesitan nuevos catalizadores de la reacción metanol a olefina (MTO) que presenten una selectividad alta para el etileno y el propileno, una resistencia incrementada a la coquificación, o una resistencia incrementada frente al desgaste. Los catalizadores con un tamaño de partícula medio del tamiz molecular relativamente pequeño pueden proporcionar avances significativos en una o en las tres áreas mencionadas del desarrollo de catalizadores. Sin embargo, los métodos actuales para aislar cantidades de estas partículas del tamiz molecular más pequeñas a escala comercial a partir de sus disoluciones preparativas, como centrifugación o filtración por presión, son o bien demasiado costosos y/o muy ineficaces. Se necesitan métodos para recuperar de manera eficaz partículas pequeñas de tamiz molecular y un método para incorporarlas en el catalizador.

Compendio de la invención

30 La invención está dirigida a un catalizador de tamiz molecular donde el tamiz molecular se lava y se concentra como una suspensión de sólidos a partir de una mezcla de preparación utilizando un proceso de microfiltración. El permeado del proceso de microfiltración tiene una conductividad de 50 $\mu\text{mho/cm}$ a 5.000 $\mu\text{mho/cm}$. El catalizador contiene tamices moleculares seleccionados de aluminofosfatos, aluminofosfatos metálicos, silicoaluminofosfatos, silicoaluminofosfatos metálicos, y mezclas de éstos. Preferiblemente, el catalizador comprende tamices moleculares que comprenden SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-47, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, ALPO-46, formas que contienen metales de cada uno de éstos, o mezclas de éstos en la cantidad de 10% a 60% en peso en relación con el peso del catalizador calcinado. El catalizador de tamiz molecular también contiene un ligante, preferiblemente sílice, sílice-alúmina, o alúmina, presente en la cantidad de 5% a 20% en peso en relación con el peso del catalizador sin calcinar y, opcionalmente, un material matriz, preferiblemente al menos una arcilla, más preferiblemente caolín, presente en una cantidad de 30% a 90% en peso en relación con el peso del catalizador calcinado.

La invención es un proceso para fabricar un catalizador, que comprende

45 i) preparar una suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular que contiene tamiz molecular y un líquido mediante el proceso que comprende,

a) introducir una suspensión de sólidos del tamiz molecular que contiene partículas del tamiz molecular, la mezcla de preparación y un líquido en el extremo anterior de al menos un conducto del microfiltro que comprende poros;

b) pasar la suspensión de sólidos a través del conducto del microfiltro y separar el permeado que pasa a través de los poros del conducto del microfiltro para concentrar la suspensión de sólidos; y

55 c) recuperar una suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular del extremo posterior del conducto del microfiltro;

ii) mezclar la suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular con un ligante para formar una suspensión de sólidos del catalizador;

60 iii) dirigir la suspensión de sólidos del catalizador a una unidad formadora;

iv) recuperar las partículas del catalizador.

65 Preferiblemente, el líquido de la suspensión de sólidos del tamiz molecular de partida es agua.

En una realización de la invención, el proceso comprende además las etapas de d) añadir líquido de lavado a la suspensión de sólidos del tamiz molecular, e) mezclar la suspensión de sólidos del tamiz molecular y el líquido de

lavado en un tanque de almacenamiento, f) inyectar la suspensión de sólidos del tamiz molecular a través del extremo anterior de al menos un conducto del microfiltro que comprende poros y separar el permeado que pasa a través de los poros del microfiltro. Las etapas d), e) y f) pueden repetirse hasta que la suspensión de sólidos del tamiz molecular tenga el grado de pureza deseado, de manera conveniente, hasta que el permeado que pasa a través de los poros tenga una conductividad de 50 $\mu\text{mho/cm}$ a 5.000 $\mu\text{mho/cm}$.

Preferiblemente, el líquido de lavado es agua, un alcohol, o una mezcla de éstos. Las etapas d), e) y f) pueden llevarse a cabo de manera continua. Con el fin de retrolavar el microfiltro, el líquido de lavado puede contactar la suspensión de sólidos del tamiz molecular desde el extremo posterior del conducto del microfiltro.

El lavado puede llevarse a cabo por estar concentrada la suspensión de sólidos del tamiz molecular. El permeado separado en las etapas b) y/o f) puede concentrarse con un nanofiltro para dar lugar a un permeado concentrado y se utiliza en un proceso para la fabricación de un tamiz molecular. El nanofiltro contiene habitualmente un material poroso con un diámetro de poro nominal de 0,5 a 10 nanómetros.

La suspensión de sólidos del tamiz molecular utilizada en la etapa a) puede ser el permeado de la filtración de una mezcla de preparación de tamiz molecular utilizando un macrofiltro, típicamente con una abertura de poro nominal de más de 10 micrómetros.

El proceso incluye la preparación de una suspensión de sólidos del tamiz molecular que contiene tamiz molecular y al menos un líquido. El tamiz molecular se mezcla con un ligante y, opcionalmente, con un material matriz para formar una suspensión de sólidos del catalizador. La suspensión de sólidos del catalizador se dirige después a una unidad formadora, preferiblemente un secador por pulverización, para producir el catalizador. Preferiblemente, la suspensión de sólidos del catalizador tiene un contenido total de sólidos de 30% a 50% en peso.

El proceso para preparar la suspensión de sólidos del tamiz molecular incluye concentrar el tamiz molecular a partir de una mezcla de preparación con un microfiltro; lavar el tamiz molecular y cualquier remanente de la mezcla de preparación con un líquido de lavado; y concentrar el tamiz molecular del líquido de lavado y cualquier remanente de la mezcla de preparación con el microfiltro. El proceso también puede incluir concentrar un permeado con un nanofiltro, el permeado obtenido de concentrar el tamiz molecular, y devolver al menos una parte del permeado concentrado a una corriente del proceso utilizada en la preparación del tamiz molecular. La caída de la presión en el microfiltro a través de las paredes porosas del microfiltro es preferiblemente de 10 psi a 80 psi, más preferiblemente de 15 psi a 50 psi. La temperatura de la suspensión de sólidos del tamiz molecular se mantiene preferiblemente a una temperatura de 10°C a 90°C, más preferiblemente de 30°C a 60°C.

En algunos casos no resulta necesario concentrar el tamiz molecular de la mezcla de preparación antes de añadir el líquido de lavado. En lugar de esto, el líquido de lavado se añade al tamiz molecular y a la mezcla de preparación antes de que el tamiz molecular se concentre mediante el microfiltro. En otros casos, el tamiz molecular puede concentrarse de la mezcla de preparación antes de añadir el líquido de lavado mediante la utilización de técnicas de filtración convencionales, o utilizando un microfiltro con un tamaño de poro mayor de 10 micrómetros.

La invención también se dirige a un método para fabricar etileno y propileno mediante el contacto del catalizador de tamiz molecular de la invención con un compuesto oxigenado en condiciones para transformar el compuesto oxigenado. Preferiblemente, el compuesto oxigenado se selecciona de metanol, dimetiléter y mezclas de éstos. También preferiblemente, el tamiz molecular presente en el catalizador utilizado en el método para fabricar etileno y propileno es SAPO-34, SAPO-18, ALPO-18 o mezclas de éstos.

Descripción breve de los dibujos

La invención se entenderá mejor mediante referencia a la Descripción Detallada de la Invención junto a los dibujos adjuntos, donde:

La Figura 1 es un corte transversal de un conducto del filtro poroso durante el proceso de filtración en el microfiltro;

La Figura 2 es un corte transversal del microfiltro con muchos conductos de filtro poroso; y

La Figura 3 muestra un diagrama de bloques del sistema de microfiltración de la invención.

Descripción detallada de la invención

Esta invención supera muchos de los problemas asociados con la filtración de partículas pequeñas mediante la utilización de un proceso de microfiltración. El proceso de microfiltración proporciona un método para separar y lavar el tamiz molecular de la mezcla de preparación sin aislar las partículas del tamiz molecular en su forma seca. El tamiz molecular, preferiblemente con un diámetro de partícula medio de menos de 5 micrómetros, se lava y se separa de otros componentes químicos de la mezcla de preparación como una suspensión de sólidos del tamiz molecular con un contenido en sólidos seleccionado y con un grado de pureza seleccionado del líquido de la suspensión de sólidos del tamiz molecular. El tamiz molecular no se recoge como un sólido seco. La suspensión de sólidos del tamiz molecular se combina entonces con otros componentes de la formulación del catalizador, como ligantes y/o

materiales matriz, para formar una suspensión de sólidos del catalizador. Antes de mezclarlos con la suspensión de sólidos del tamiz molecular los componentes de la formulación pueden existir como sólidos secos o semi húmedos o como suspensiones de sólidos. La suspensión de sólidos del catalizador se dirige entonces a una unidad formadora seleccionada de una unidad de extrusión, una unidad de peletización, o un secador por pulverización. Se prefiere que la suspensión de sólidos del catalizador se seque por pulverización.

El proceso de microfiltración puede incluir un proceso discontinuo, un proceso semi discontinuo, o un proceso continuo para concentrar y separar el tamiz molecular de la mezcla de preparación o de la disolución de cristalización. En el proceso discontinuo se añade a un tanque de almacenamiento una cantidad determinada de suspensión de sólidos de preparación que contiene tamiz molecular y los otros componentes de la mezcla de preparación. Los componentes de la mezcla de preparación incluyen el disolvente utilizado en la síntesis o en la recristalización, así como agente director de la estructura que no ha reaccionado, por ejemplo, hidróxido de tetraetilamonio (TEOH), dipropilamina (DPA), y componentes químicos que contienen aluminio, silicio y fósforo. El contenido en sólidos inicial del tamiz molecular en la suspensión de sólidos de preparación es aproximadamente entre 5% y 30% en peso. La suspensión de sólidos de preparación se dirige a un filtro, y una parte de la mezcla de preparación se separa de la suspensión de sólidos mientras que la mezcla de preparación pasa a través de los poros del filtro.

El filtro utilizado para concentrar inicialmente el tamiz molecular de la mezcla de preparación puede ser un macrofiltro convencional o un microfiltro. Si se utiliza un macrofiltro, el permeado del macrofiltro se dirige al proceso de microfiltración para separar más las partículas relativamente pequeñas del tamiz molecular que pasan a través de los poros del macrofiltro con la mezcla de preparación. El tamiz molecular recogido con el macrofiltro se filtra y se lava utilizando métodos convencionales, como filtración por presión. Este tamiz molecular puede combinarse con la suspensión de sólidos del tamiz molecular obtenida en el proceso de microfiltración antes de la adición del ligante y/o del material matriz. Si se utiliza un microfiltro, el tamiz molecular se separa o se concentra parcialmente de la mezcla de preparación pasando la suspensión de sólidos de preparación a través de los conductos del microfiltro, se añade una cantidad determinada del líquido de lavado, la suspensión de sólidos del tamiz molecular se mezcla con el líquido de lavado en un tanque de almacenamiento, y se repite la microfiltración. Las etapas de lavado y de filtración parcial se repiten hasta que el permeado que pasa a través de los poros del microfiltro tiene un grado de pureza deseado. El grado de pureza del permeado, es decir, la cantidad de componentes químicos no deseados en el permeado, indica la proporción de los componentes químicos presentes en la suspensión de sólidos del tamiz molecular. Se prefiere que el tamiz molecular se lave con líquido de lavado hasta que el permeado tenga una conductividad de 50 μ mho a 5.000 μ mho. La suspensión de sólidos que contiene el tamiz molecular, aproximadamente 20% a 50% en peso, y el líquido de lavado, preferiblemente agua, un alcohol, o una mezcla de éstos, se dirige después a un proceso de formulación del catalizador. El líquido de lavado puede ponerse en contacto con la suspensión de sólidos del tamiz molecular desde el extremo posterior del microfiltro de manera que se elimine una parte de la torta del filtro de la pared del conducto del filtro poroso. Este proceso de eliminación de la torta se denomina comúnmente “retrolavado”.

Se debe entender por las personas especializadas en el tema, que el proceso discontinuo de la invención descrito más arriba puede llevarse a la práctica de maneras distintas. Por ejemplo, la suspensión de sólidos de preparación de la síntesis puede mezclarse con una parte del líquido de lavado antes de concentrar el tamiz molecular. También, la invención puede adaptarse a un proceso continuo, de manera que la suspensión de sólidos de preparación se dirige a un tanque de almacenamiento. Desde el tanque de almacenamiento, la suspensión de sólidos de preparación se dirige a un microfiltro mientras se añade líquido de lavado. La proporción de la suspensión de sólidos de preparación añadida al proceso de la invención está relacionada con la proporción de la suspensión de sólidos del tamiz molecular eliminada del proceso, con la proporción de líquido de lavado añadido, y con el nivel deseado de componentes químicos en el permeado.

El proceso de la invención puede incluir concentrar el permeado del microfiltro con un nanofiltro. El permeado concentrado puede reciclarse, en parte o en su totalidad, en una corriente de un proceso utilizado para la preparación del tamiz molecular. El término “permeado” se define en la especificación como cualquier proporción de la mezcla de preparación y/o del líquido de lavado que se recoge después de haber pasado a través de los poros del microfiltro de una cualquiera o de todas las etapas de concentración del proceso de la invención.

El término “partícula” se define en la especificación como cualquier sólido molecular que tiene un volumen dimensional. El sólido molecular puede ser cristalino o amorfo, o puede tener partes que son cristalinas y otras partes amorfas. El sólido molecular puede ser un cristal único, o un aglomerado de cristales únicos y/o una mezcla de cristales únicos y sólidos amorfos.

El término “microfiltro” se define como un dispositivo que tiene un material poroso con una abertura de poro nominal de aproximadamente 0,05 micrómetros a 10 micrómetros. El término “nanofiltro” se define como un dispositivo que tiene un material poroso con una abertura de poro nominal de aproximadamente 0,5 nanómetros a 10 nanómetros. El término “macrofiltro” se define como un dispositivo que tiene un material poroso que tiene una abertura de poro nominal mayor de 10 micrómetros. Los materiales porosos utilizados en los microfiltros y en los nanofiltros se conocen por regla general en el campo e incluyen, pero no están limitados a, polímeros, cerámicas y metales sinterizados. El tamaño del poro del microfiltro debe ser menor que el tamaño medio de partícula del tamiz molecular, aunque esto no es imprescindible. Un microfiltro que tiene un tamaño de poro mayor que el tamaño medio de partícula del tamiz molecular recogerá, en general, la mayoría de las partículas más pequeñas.

La suspensión de sólidos que contiene el tamiz molecular, el líquido de lavado, y cualquier remanente de la mezcla de preparación contiene 20% a 60% en peso, preferiblemente 25% a 40% en peso del tamiz molecular. Después de que el tamiz molecular haya sido lavado hasta el punto deseado y se haya recogido, el proceso puede incluir mezclar un material matriz del tamiz molecular antes de, con, o después de mezclar el ligante del tamiz molecular.

Preferiblemente, el material matriz comprende al menos una arcilla, más preferiblemente arcilla de caolín, y está presente en la cantidad de 30% a 90% en peso en relación con el peso del catalizador calcinado. Preferiblemente, el ligante comprende sílice, sílice-alúmina o alúmina presentes en la cantidad de 5% a 20% en peso en relación con el peso del catalizador calcinado. Típicamente, si la alúmina se va a incorporar como ligante, la fuente de alúmina es alúmina peptizada o clorhidrol de aluminio. El clorhidrol de aluminio se convierte en alúmina después de calentar el catalizador que se ha preparado.

La Fig. 1 muestra un corte transversal de un conducto del microfiltro poroso 20 mientras se concentra la suspensión de sólidos del tamiz molecular 30. La suspensión de sólidos del tamiz molecular incluye la mezcla de preparación, que contiene los componentes químicos de la síntesis disueltos o en suspensión en un líquido acuoso 21 y las partículas del tamiz molecular 22, que fluyen a lo largo de la longitud del conducto 20. Las paredes 24 del conducto 20 son porosas y parte de la mezcla de preparación pasa a través de las paredes 24, como se muestra mediante las flechas 26, mientras que las partículas 22 del tamiz molecular se retienen dentro del conducto 20. El tamaño de poro del conducto 20 del filtro se selecciona para retener el tamaño deseado de las partículas 22. Como resultado, las partículas 22 que son más grandes que el tamaño de poro del conducto 20 no pasan a través de las paredes 24 del conducto 20, mientras que la mezcla de preparación en el líquido acuoso 21 y las partículas de tamaño pequeño que son mucho más pequeñas que el tamaño del poro pasan a través de las paredes 24 del conducto 20. Las velocidades de flujo de masa paralelas a la superficie del conducto 20 del filtro minimizan la posibilidad de que las partículas del tamiz molecular atasquen la superficie del poro del conducto 20 del filtro.

Se debe entender que aunque la Fig. 1 muestra que la suspensión de sólidos 30 fluye en la parte interior del conducto 20, el proceso de la invención también puede llevarse a cabo con la suspensión de sólidos 30 fluyendo a lo largo de la superficie exterior del conducto y con el permeado entrando en la parte interior.

En la Fig. 2 se muestra un microfiltro 18. El microfiltro 18 puede consistir en un haz de conductos 20 de filtro que tienen paredes 24 fibrosas, porosas como se muestra en la Fig. 2. La suspensión de sólidos, que no se muestra, se inyecta en un extremo de un conducto 20 y se recoge del extremo contrario del conducto 20. El microfiltro 18 tiene una construcción y apariencia similar a un intercambiador de calor de carcasa y tubos de pasada única. Alternativamente, el microfiltro puede consistir en un haz de conductos de cerámica o metálicos sinterizados con un tamaño de poro bien definido. Generalmente, los microfiltros están hechos de diferentes materiales que incluyen, pero no están limitados a, polímeros (tales como acetato de celulosa), metal sinterizado o cerámicas. Además, la invención no está limitada a la utilización de un microfiltro cilíndrico. Se pueden utilizar microfiltros con otras formas geométricas; como láminas planas o láminas enrolladas en espiral.

Esta invención se diferencia de los métodos convencionales de microfiltración o ultrafiltración debido al alto contenido en sólidos presente en la suspensión de sólidos 30, mostrada en la Fig. 1. Preferiblemente, la invención procesa la suspensión de sólidos 30 con 5% a 60%, más preferiblemente 5% a 40% en peso de las partículas 22 del tamiz molecular. La invención concentra y lava grandes volúmenes de la suspensión de sólidos 30 que contiene grandes cantidades de partículas 22. La suspensión de sólidos del tamiz molecular lavada y concentrada se mezcla después con ligante y/o material matriz para producir una suspensión de sólidos del catalizador de tamiz molecular, que se dirige a una unidad formadora y se procesa para dar lugar al catalizador. Las fracciones del permeado pueden desecharse, reciclarse, concentrarse y reciclarse, o cualquier combinación de éstas.

El proceso de microfiltración de la invención puede ser un proceso discontinuo con una cantidad determinada de la suspensión de sólidos que se lava y se concentra en el tanque de alimentación 28 de la suspensión de sólidos, como se muestra en la Fig. 3. Alternativamente, una persona especializada en el tema reconocerá que un proceso discontinuo puede modificarse con corrientes de entrada, corrientes de salida y, de manera opcional, con una corriente de reciclaje, convirtiendo de esta manera el proceso discontinuo mostrado en la Fig. 3 en un proceso de flujo continuo. Como se muestra, el sistema tiene dos bucles de líquido; un bucle de alimentación de la suspensión de sólidos y un bucle de líquido de lavado (incluido en las líneas punteadas). Por el bucle de la suspensión de sólidos circula la suspensión de sólidos 30 a través del microfiltro 18 y de vuelta al tanque de la suspensión de sólidos 28. Por el bucle del líquido de lavado circula el líquido de lavado o retrolavado al microfiltro 18 y al tanque de alimentación de la suspensión de sólidos 28. En el bucle de la suspensión de sólidos, la suspensión de sólidos 30 se dirige desde el tanque de alimentación de la suspensión de sólidos 28 a una bomba 31 y después al microfiltro 18. Después de pasar a través de los conductos porosos 20 del filtro, la suspensión de sólidos 30 se recicla de vuelta al tanque de alimentación de la suspensión de sólidos 28 a través de la corriente 50.

Típicamente, las velocidades de flujo en la microfiltración convencional son aproximadamente 250 l/min por m² de sección transversal del tubo, si se utilizan conductos de 1 mm de diámetro. Sin embargo, debido a que las suspensiones de sólidos con tamiz molecular son muy viscosas, las velocidades de alimentación de la suspensión de sólidos están limitadas de 10 a 60 l/min por m² de área de sección transversal del tubo, preferiblemente de 15 a 35 l/min por m², para evitar una presión alta en los conductos del filtro cerca de la entrada del microfiltro. La velocidad de alimentación de la suspensión de sólidos más alta se determina a partir de la integridad mecánica del microfiltro 18, particularmente a partir de la integridad mecánica de las paredes 24 del conducto del filtro.

La zona de la entrada de los tubos del filtro debe ser capaz de aguantar, desde un punto de vista mecánico, la alta presión asociada con velocidades de alimentación altas sin que se produzca una desintegración física parcial o completa debida a la caída de presión excesiva a través de las paredes 24 de los conductos 20 en el extremo de la entrada. A velocidades de alimentación de la suspensión de sólidos muy bajas, la caída mínima de presión a través de la pared 24 cerca de la salida del microfiltro 18 es 15 a 30 psi. La caída de presión correspondiente a través de las paredes 24 cerca de la entrada del microfiltro 18 es 30 a 50 psi. Unas caídas de la presión mayores facilitarán, en general, la velocidad de la filtración, sin embargo, las caídas de la presión mayores también pueden conllevar a la necesidad de utilizar elementos de filtro más resistentes.

La presión en el conducto 20 del filtro puede controlarse mediante una válvula 36 de control de la presión en el extremo de la descarga del microfiltro 18 y determinarse mediante un indicador de presión 302. La caída de la presión en los conductos 20 a lo largo de la longitud de los conductos 20 depende de la velocidad del flujo. La caída de la presión aumenta con velocidades de flujo mayores, que pueden ajustarse mediante una válvula 37 de control del flujo situada en el extremo de la entrada del microfiltro 18. Además, la válvula 38 puede utilizarse para recircular parcialmente la suspensión de sólidos 30 hacia el tanque de suspensión de sólidos 28. De esta manera, las válvulas 37 y 38 controlan la velocidad del flujo que entra en el microfiltro 32. Las caídas de la presión en los extremos de entrada y salida del microfiltro 32 están interrelacionadas, y para un proceso y un microfiltro determinado el ajuste de uno de ellos puede requerir el ajuste apropiado del otro. Por ejemplo, si la velocidad del flujo de la suspensión de sólidos se incrementa la presión a la salida debe disminuirse.

El tamaño del poro se selecciona para evitar que todas las partículas mayores de un tamaño deseado pasen a través de o permeen la pared porosa 24 del conducto 20 del filtro. El tamaño del poro del microfiltro 18 se basa en el tamaño medio de las partículas del tamiz molecular y se preselecciona para retener las partículas más pequeñas deseadas. El líquido acuoso que pasa a través de las paredes 24 comprende la corriente de permeado 33; esta corriente de permeado 33 es análoga a una corriente de filtrado en un proceso de filtración por presión y se recoge en el tanque 34. La presión (determinada mediante el indicador de presión 301) mantenida en un líquido inyectado en el microfiltro 18 proporciona la caída de presión necesaria para forzar parte del permeado (mezcla de preparación y/o líquido de lavado) a través de las paredes 24 en cada pasada. La presión a través de las paredes porosas 24 debe ser lo suficientemente alta como para forzar el permeado a través de las paredes 24 pero no tan alta como para sobrepresionar y distorsionar o romper las paredes 24. Habitualmente, una bomba de líquido circulante 31 y un motor 35 proporcionan esta presión positiva. El extremo contrario o extremo posterior del conducto 20 está a presión ambiental y está conectado a un dispositivo para recoger el permeado que es dirigido después al tanque 34. Alternativamente, el extremo posterior del conducto 20 puede situarse bajo vacío parcial o exponerse a una presión por encima de la presión atmosférica.

Durante la microfiltración (o la ultrafiltración) es posible congregarse una concentración de sólidos alta cerca de la superficie de las paredes 24 reduciendo de esta manera el flujo de permeado. Así, para una velocidad de flujo constante, se incrementa la caída de la presión a través de la pared 24 del conducto 20. Esto se conoce como "polarización de la concentración". Cuando esto ocurre, el microfiltro 18 se retrolava con líquido de lavado para reducir la concentración de sólidos cerca de la pared interior del conducto 20. El retrolavado se realiza utilizando el líquido de retrolavado del contenedor 39, a través de la bomba 40 y la válvula 41, como se muestra en la Fig. 3. El retrolavado ayuda en la eliminación de las partículas concentradas a lo largo de la pared interior del microfiltro 18. Habitualmente es deseable mantener una concentración constante de la suspensión de sólidos 30 en el tanque de alimentación de la suspensión de sólidos 28. Esto requiere una fuente de líquido de reposición desde el contenedor 39, a través de la bomba 40 y de las válvulas 42 y 43, para reemplazar cualquier pérdida de líquido de la suspensión de sólidos 30 a través de la corriente de permeado 33. De esta manera, el bucle de retrolavado también se utiliza para proporcionar líquido de reposición y preferiblemente cualquier líquido de reposición se calienta.

El proceso de concentrar el permeado (mostrado como proceso 46 en la Fig. 3) recogido en el tanque 34 es muy similar al proceso de concentración de la suspensión de sólidos 30. Sin embargo, debido a que el contenido en sólidos del permeado es muy bajo, se añaden cantidades significativamente más pequeñas, o ninguna, de líquido de retrolavado desde la corriente 45 al proceso 46. El permeado del tanque 34 se bombea a un nanofiltro situado en el proceso 46. El nanofiltro puede estar compuesto de componentes orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, polímeros, metal sinterizado, cerámicas, o materiales compuestos de éstos. De manera muy similar, las presiones y las velocidades de flujo se controlan mediante una serie de válvulas de flujo y de válvulas de presión. El permeado concentrado se recicla de vuelta en el tanque 34. El permeado del nanofiltro se recoge en el tanque 48. Parte del permeado concentrado puede reciclarse de vuelta en la unidad de síntesis del tamiz para reducir los costes de material, o tratarse y desecharse de manera apropiada. El segundo permeado que resulta del proceso de nanofiltración también puede reciclarse en el proceso de la invención, en la unidad de síntesis, o desecharse.

El proceso discontinuo detallado para lavar y recuperar una suspensión de sólidos del tamiz molecular mediante microfiltración (o ultrafiltración) de acuerdo con la descripción de la presente invención es como sigue:

1. Un grupo de partículas del tamiz molecular recuperadas de la mezcla de preparación se suspenden en líquido de lavado, preferiblemente agua. Sin embargo, en determinadas ocasiones puede resultar necesario concentrar la mezcla de preparación y las partículas del proceso de síntesis si se obtienen rendimientos relativamente bajos del tamiz molecular en la síntesis. Alternativamente, se pueden eliminar partes de la mezcla de preparación mediante aplicaciones de vacío sin o con calentamiento. La suspensión de sólidos del proceso de síntesis también puede prefiltrarse utilizan-

ES 2 230 359 T3

do métodos convencionales para eliminar las partículas del tamiz molecular relativamente grandes antes de dirigir la suspensión de sólidos al microfiltro.

2. Aunque de manera opcional, preferiblemente, la suspensión de sólidos se concentra inicialmente hasta aproximadamente el 30 por ciento en peso de sólidos mediante microfiltración sin añadir ningún líquido de lavado o retrolavado a la suspensión de sólidos. Esta etapa inicial de concentración reduce la cantidad de líquido de lavado que se necesita en las etapas posteriores al eliminar la mayoría de los contaminantes presentes en la mezcla de preparación. Se puede establecer una velocidad de flujo inicial de la suspensión de sólidos de 10 a 60 (o más) l/min por m² de área de sección transversal del cartucho del filtro y preferiblemente se puede establecer 20 a 30 l/min por m². Esta velocidad de flujo se reduce con el tiempo para mantener una caída de presión aceptable a través de las paredes del microfiltro a la entrada y salida de las fibras huecas mientras se concentra la suspensión de sólidos. La etapa de concentración inicial se detiene cuando la presión supera una presión máxima preseleccionada a través del medio del filtro como, por ejemplo, 15 psi a través de la pared para una unidad de filtro particular que tiene un límite en cuanto a la presión máxima de 20 psi. La presión máxima a través de la pared es una característica operativa de un filtro particular y se determina por el fabricante del cartucho del filtro; de esta manera, la suspensión de sólidos se concentra hasta una concentración máxima relacionada, desde un punto de vista funcional, con las características operativas del filtro. El filtro puede ser retrolavado con una cantidad mínima de líquido de lavado para eliminar una parte de la torta del filtro de las paredes y después, de manera opcional, se continúa la concentración. Puede utilizarse un número cualquiera de dichas etapas de retrolavado durante la etapa inicial de concentración. Puede llevarse a cabo un retrolavado final después de que se haya completado la etapa de concentración final, inicial.

3. Una vez que la etapa de concentración ha terminado, comienza un flujo de líquido de reposición que se corresponde con el flujo de permeado a través del microfiltro. Esta es la etapa de lavado del proceso. La velocidad de alimentación se incrementa de manera gradual para mantener una presión preseleccionada a través de las paredes del filtro mientras se eliminan los contaminantes, como por ejemplo, aproximadamente 10 psi para una unidad de filtro con un límite de presión máxima de 20 psi. Al aumentar la velocidad del flujo del permeado, la velocidad de alimentación del líquido de reposición aumenta. Alternativamente, "el lavado" de las partículas del tamiz molecular puede lograrse mediante la repetición de la etapa de concentración seguida de una etapa de retrolavado un número de veces suficiente como para conseguir la composición deseada de la suspensión de sólidos del tamiz molecular.

La concentración final basada en el límite de presión a través de la pared de la unidad de filtro es, típicamente, 20% en peso a 60% en peso de la concentración de la suspensión de sólidos para cartuchos no metálicos o no cerámicos. El filtro se utiliza a su presión máxima a través de la pared hasta que no se obtiene más permeado y después la etapa de concentración o de lavado se detiene. De nuevo, la concentración máxima está relacionada, desde un punto de vista funcional, con una característica operativa del filtro. Sin embargo, se pueden obtener contenidos en sólidos más altos con diferentes equipos de microfiltración y diferentes microfiltros. La concentración final de sólidos se determinará a partir de la resistencia mecánica (límite de presión máxima a través de la pared) del filtro utilizado, de la capacidad del sistema de bombeo para bombear una suspensión de sólidos más densa, y de los componentes de la suspensión de sólidos.

Con el fin de determinar el momento en el que la suspensión de sólidos ha sido lavada adecuadamente con el líquido de lavado, y por lo tanto está lista para la adición de otros componentes del catalizador, se determinan las propiedades químicas o físicas del permeado. Por ejemplo, pueden determinarse la conductividad o la densidad del permeado. El grado de lavado dependerá de la utilización prevista de la suspensión de sólidos del tamiz molecular. Se prefiere que la conductividad del permeado sea de 50 μ mho a 5.000 μ mho antes de hacer la suspensión de sólidos del catalizador.

La temperatura de la suspensión de sólidos del tamiz molecular tiene un efecto significativo sobre la velocidad de flujo del permeado a través de los poros del microfiltro. Preferiblemente, la temperatura se mantiene por debajo de 75°C con una temperatura preferida de 55°C a 65°C. En general, cuanto más alta sea la temperatura de la suspensión de sólidos del tamiz molecular, menor será la viscosidad de la suspensión de sólidos. Esto significa que la velocidad de flujo del permeado es mayor a cualquier diferencia de presión determinada a través de las fibras huecas o, alternativamente, la presión puede reducirse mientras que se mantiene una velocidad de flujo del permeado constante. Se consiguen unas concentraciones finales más altas de la suspensión de sólidos a temperaturas mayores, pero la temperatura de la suspensión de sólidos debe mantenerse por debajo del punto de ebullición del líquido, y debe limitarse además por la necesidad de mantener la temperatura por debajo de cualquier límite de temperatura impuesto por la estabilidad relativa de los componentes químicos de la suspensión de sólidos así como de los materiales del microfiltro.

Para un proceso comercial los volúmenes/áreas/tamaño de poro del microfiltro 18, velocidades de flujo, y temperaturas se seleccionan en base a la capacidad de unidad deseada, a las propiedades de la suspensión de sólidos y las especificaciones del equipo. La presión máxima permitida para el microfiltro 18 se determina por el fabricante del microfiltro. Los microfiltros se utilizan generalmente a presiones de 1 psi a 50 psi, aunque en el proceso se pueden utilizar microfiltros que trabajen a presiones más altas. Se puede utilizar un grupo paralelo de microfiltros 18 para incrementar el volumen de la suspensión de sólidos que se va a concentrar. Se selecciona una bomba de recirculación de la suspensión de sólidos adecuada, un controlador del flujo 37 y un regulador de retropresión 36. Este sistema también tiene medios para el retrolavado, la eliminación del permeado, y la transferencia de la suspensión de sólidos a y desde el proceso de microfiltración, así como una unidad de procesamiento de la suspensión de sólidos, como un

secador por pulverización. Además, se puede incluir instrumentación y controles del proceso apropiados con el fin de automatizar el proceso.

Se puede utilizar una segunda etapa de filtración opcional. En el caso de utilizarse, esta parte del aparato puede utilizarse para separar de manera adicional componentes del permeado recogido en el recipiente 34 descrito como parte de la primera etapa de filtración. Se puede utilizar un nanofiltro para separar, por ejemplo, agua, de los componentes inorgánicos u orgánicos presentes en la primera corriente de permeado 33. Las membranas de nanofiltración se consideran de manera general como materiales con aberturas de poro de 0,5 nanómetros a 10 nanómetros. La operación es similar en general a la operación de microfiltración excepto en que los cartuchos típicos de nanofiltración se utilizan de manera más eficaz de 40 psig a 200 psig.

El catalizador de tamiz molecular preferido utilizado en la invención es aquel que incorpora un tamiz molecular de silicoaluminofosfato (SAPO). Este tamiz molecular comprende una estructura de cristal microporoso tridimensional de unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_2]$, $[\text{AlO}_2]$ y $[\text{PO}_2]$ que comparten esquinas. Se prefiere que el tamiz molecular de silicoaluminofosfato utilizado en esta invención tenga una proporción Si/Al₂ relativamente baja. En general, cuanto más baja sea la proporción Si/Al₂, más baja será la selectividad de saturación C1-C4, particularmente la selectividad frente al propano. Una proporción Si/Al₂ menor de 0,65 resulta deseable, siendo preferida una proporción Si/Al₂ no mayor de 0,40 y siendo particularmente preferida una proporción Si/Al₂ no mayor de 0,32. La más preferida es una proporción Si/Al₂ no mayor de 0,20.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato se clasifican de manera general como materiales microporosos que tienen estructuras en anillo de 8, 10 ó 12 miembros. Estas estructuras en anillo pueden tener un tamaño medio de poro de 3,5 a 15 angstroms. Para la conversión MTO se prefieren los tamices moleculares SAPO de poro pequeño que tienen un tamaño medio de poro menor de 5 angstroms, preferiblemente un tamaño medio de poro de 3,5 a 5 angstroms, más preferiblemente de 3,5 a 4,2 angstroms. Estos tamaños de poro son típicos de tamices moleculares que tienen anillos de 8 miembros.

Las unidades tetraédricas $[\text{PO}_2]$ de la estructura del tamiz molecular de esta invención pueden proporcionarse a partir de diferentes composiciones. Los ejemplos de estas composiciones que contienen fósforo incluyen ácido fosfórico, fosfatos orgánicos como fosfato de trietilo, fosfatos de tetraetilamonio, y aluminofosfatos. Las composiciones que contienen fósforo se mezclan con composiciones reactivas que contienen silicio y aluminio en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

Las unidades tetraédricas $[\text{AlO}_2]$ de la estructura pueden proporcionarse a partir de diferentes composiciones. Los ejemplos de estas composiciones que contienen aluminio incluyen alcóxidos de aluminio como isopropóxido de aluminio, fosfatos de aluminio, hidróxido de aluminio, aluminato sódico, y pseudoboehmita. Las composiciones que contienen aluminio se mezclan con composiciones reactivas que contienen silicio y fósforo en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

Las unidades tetraédricas $[\text{SiO}_2]$ de la estructura pueden proporcionarse a partir de diferentes composiciones. Los ejemplos de estas composiciones que contienen silicio incluyen coloides de sílice y alcóxidos de silicio como orto-silicato de tetraetilo. Las composiciones que contienen silicio se mezclan con composiciones reactivas que contienen aluminio y fósforo en las condiciones apropiadas para formar el tamiz molecular.

En esta invención también pueden utilizarse SAPO sustituidos. Estos compuestos 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 térreos raros, y los cationes de transición adicionales de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, y IB. Preferiblemente, el Me representa átomos como Zn, Mg, Mn, Co, Ni, Ga, Fe, Ti, Zr, Ge, Sn, y Cr. Estos átomos pueden insertarse en la estructura tetraédrica a través de una unidad $[\text{MeO}_2]$ tetraédrica. La incorporación del componente metálico se consigue generalmente por la adición del componente metálico durante la síntesis del tamiz molecular. Sin embargo, también pueden utilizarse tratamientos posteriores a la síntesis como impregnación o intercambio iónico. En el intercambio iónico posterior a la síntesis, el componente metálico introducirá cationes en la superficie del tamiz molecular, no en la estructura.

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 que contienen metales de éstos, y mezclas de éstos. Los preferidos son SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, y SAPO-47, particularmente SAPO-18 y SAPO-34, incluyendo las formas que contienen metales de éstos, y las mezclas de éstos. Como se utiliza 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.

Otra realización de la presente invención comprende concentrar un catalizador de tamiz molecular de aluminofosfato (ALPO) mediante microfiltración. Los tamices moleculares de aluminofosfato son óxidos cristalinos microporosos que pueden tener una estructura AlPO_4 . Pueden tener elementos adicionales en la estructura, típicamente tienen unas dimensiones de poro uniformes que varían de aproximadamente 3 angstroms a aproximadamente 10 angstroms, y que son capaces de realizar separaciones de especies moleculares en base a una selectividad en cuanto al tamaño. Se han publicado más de dos docenas de tipos de estructuras, que incluyen análogos topológicos de la zeolita. Una descrip-

ES 2 230 359 T3

ción más detallada de los antecedentes y de la síntesis de los aluminofosfatos se encuentra en la Patente de EEUU No. 4.310.440, que se incorpora en su totalidad en la presente memoria mediante referencia. Las estructuras 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 en su estructura un sustituyente metálico. Preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en magnesio, manganeso, cinc, cobalto, y mezclas de éstos. Preferiblemente, estos materiales presentan propiedades de adsorción, de intercambio iónico y/o catalíticas similares a las composiciones de tamiz molecular de aluminosilicato, aluminofosfato y silicoaluminofosfato. Los miembros de esta clase y su preparación están descritos en la Patente de EEUU No. 4.567.029, que se incorpora en su totalidad en la presente memoria mediante referencia.

Los ALPO que contienen metal tienen una estructura cristalina microporosa tridimensional de unidades tetraédricas MO₂, AlO₂ y PO₂. Estas, como estructuras fabricadas (que contienen agente director de estructura antes de la calcinación) pueden representarse mediante una composición química empírica, en forma anhidra, como:



donde "R" representa al menos un agente director de la estructura orgánico presente en el sistema de poro intracristalino; "m" representa los moles de "R" presentes por mol de (M_xAl_yP_z)O₂, el valor máximo en cada caso depende de las dimensiones moleculares del agente director de la estructura 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", (es decir, magnesio, manganeso, cinc y cobalto), aluminio y fósforo, respectivamente, presentes como óxidos tetraédricos.

Los ALPO que contienen metales se refieren habitualmente mediante el acrónimo MeAPO. En los casos en los que el metal "Me" de la composición es magnesio, el acrónimo MAPO también se aplica a la composición. De manera similar, ZAPO, MnAPO y CoAPO se aplican a las composiciones que contienen cinc, manganeso y cobalto, respectivamente. Para identificar las distintas especies estructurales que forman cada una de las clases MAPO, ZAPO, CoAPO y MnAPO, se asigna a cada especie un número y se identifica, por ejemplo, como ZAPO-5, MAPO-11, CoAPO-34, etc.

Los tamices moleculares de silicoaluminofosfato se sintetizan mediante métodos de cristalización hidrotermal, conocidos en el campo. Véanse, por ejemplo, las patentes de EEUU Nos. 4.440.871; 4.861.743; 5.096.684; y 5.126.308, cuyos métodos se incorporan en su totalidad en la presente memoria mediante referencia. Se forma una mezcla de reacción mezclando componentes reactivos de silicio, aluminio y fósforo, junto al menos un agente director de estructura. Habitualmente se utiliza como disolvente agua o una mezcla agua/alcohol. Generalmente, la mezcla se sella y se calienta, preferiblemente bajo presión autógena, hasta una temperatura de al menos 100°C, preferiblemente de 100°C a 250°C, hasta que se forma un producto cristalino. La formación del producto cristalino puede durar de aproximadamente 2 horas hasta 2 semanas. En algunos casos, el agitar o sembrar con material cristalino facilitará la formación del producto.

Típicamente, el tamiz molecular precipita de la disolución del proceso, que puede ser el licor madre. Como resultado del proceso de cristalización o precipitación, el tamiz molecular contiene en sus poros al menos una parte del agente director de estructura utilizado en la mezcla de reacción inicial. La estructura cristalina del tamiz envuelve el agente director de estructura mientras se forma. Después el agente director de estructura se elimina completa o parcialmente, generándose de esta manera una estructura de poro abierta.

En muchos casos, dependiendo de la naturaleza del producto final formado, el agente director de estructura puede ser demasiado grande para eluirse del sistema de poro intracristalino. En este caso, el agente director de estructura puede eliminarse mediante un proceso de tratamiento con calor. Por ejemplo, el agente director de estructura puede calcinarse, o quemarse, en presencia de un gas que contiene oxígeno, mediante el contacto del tamiz que contiene el agente director de estructura en presencia del gas que contiene oxígeno y calentando a temperaturas de 200°C a 900°C. En algunos casos, puede resultar deseable calentar en un ambiente que tenga una concentración de oxígeno baja. En estos casos, sin embargo, el resultado será una degradación del agente director de estructura en un componente menor, en lugar de mediante el proceso de combustión. Este tipo de proceso puede utilizarse para la eliminación parcial o completa del agente director de estructura del sistema de poro intracristalino. En otros casos, con agentes directores de estructura más pequeños, la eliminación completa o parcial del tamiz puede conseguirse mediante procesos de desorción convencionales como los utilizados en la fabricación de zeolitas estándar.

La mezcla de reacción puede contener uno o más agentes directores de estructura. Los agentes directores de estructura son agentes que dirigen o afectan la estructura, y típicamente contienen nitrógeno, fósforo, oxígeno, carbono, hidrógeno o una combinación de éstos, y también pueden contener al menos un grupo alquilo o arilo, con 1 a 8 átomos de carbono presentes en el grupo alquilo o arilo. También pueden utilizarse mezclas de dos o más agentes directores de estructura.

Los agentes directores de estructura representativos incluyen sales de tetraetilamonio, ciclopentilamina, amino-metilciclohexano, piperidina, trietilamina, ciclohexilamina, trietilhidroxietilamina, morfolina, dipropilamina (DPA),

piridina, isopropilamina y combinaciones de éstos. Los agentes directores de estructura preferidos son trietilamina, ciclohexilamina, piperidina, piridina, isopropilamina, sales de tetraetilamonio, dipropilamina, y mezclas de éstos. 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 de tetraetilamonio preferidas son hidróxido de tetraetilamonio y fosfato de tetraetilamonio.

La estructura del tamiz molecular SAPO puede controlarse de una manera eficaz utilizando combinaciones de agentes directores de estructura. Por ejemplo, en una realización particularmente preferida, el tamiz molecular SAPO se fabrica utilizando una combinación de agentes directores de estructura de TEOAH y dipropilamina. Esta combinación resulta en una estructura SAPO particularmente deseable para la conversión de compuestos oxigenados, particularmente metanol y dimetiléter, en olefinas ligeras como etileno y propileno.

El tamiz molecular de silicoaluminofosfato es mezcla típicamente con otros materiales. Cuando se mezcla, la composición resultante se refiere típicamente como un catalizador SAPO, dicho catalizador comprende el tamiz molecular SAPO.

Una vez que la primera suspensión de sólidos de la presente invención está preparada se pueden mezclar otros materiales del tamiz molecular. Estos materiales incluyen diferentes materiales inertes o activos desde un punto de vista catalítico, o distintos materiales ligantes, como caolín y otras arcillas, distintas formas de metales térreos raros, óxidos metálicos, otros componentes catalizadores distintos de zeolitas, componentes catalizadores de zeolitas, alúmina, titanía, circonía, magnesita, toria, berilia, cuarzo, sílice, y mezclas de éstos. Estos componentes también son eficaces en la reducción, entre otros, del coste global del catalizador, al actuar como un disipador térmico para asistir en la protección del catalizador frente al calor durante la regeneración, aumentando la densidad del catalizador e incrementando la resistencia del catalizador. Resulta particularmente deseable que los materiales inertes utilizados en el catalizador para actuar como un disipador térmico tengan una capacidad calorífica de 0,05 cal/g-°C a 1 cal/g-°C, más preferiblemente de 0,1 cal/g-°C a 0,8 cal/g-°C, más preferiblemente de 0,1 cal/g-°C a 0,5 cal/g-°C.

La utilización de materiales matriz como arcillas naturales, por ejemplo, bentonita y caolín, mejora la resistencia a la deformación del catalizador en condiciones operativas comerciales. De esta manera, la adición de arcillas mejora la resistencia al desgaste o la vida media del catalizador. Los materiales inactivos también sirven como diluyentes para controlar la velocidad de conversión de un proceso determinado de manera que se minimiza la necesidad de medios más caros para controlar la velocidad de la reacción. Las arcillas naturales que pueden utilizarse en la presente invención incluyen las familias montmorilonita y caolín que incluyen sabbentonitas, y las caolinas, conocidas comúnmente como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida, u otras en las que el mineral constituyente principal es halosita, caolinita, dickita, nacrita o anauxita. Estas arcillas pueden utilizarse en su estado natural o ser sometidas a calcinación, tratamiento ácido o modificación química.

Como en el caso de la mayoría de los catalizadores la arcilla se utiliza en la invención como un densificador inerte, y para la mayor parte la arcilla no tiene efecto en la actividad catalítica o en la selectividad. En la mayoría de los casos, la arcilla elegida es caolín. La capacidad del caolín de formar suspensiones de líquidos que se pueden bombear, con alto contenido en sólidos, con una nueva área superficial pequeña, y la facilidad de envasado debido a su estructura laminar la hacen particularmente adecuada para el procesamiento de catalizadores. El tamaño medio de partícula preferido del caolín es 0,1 μm a 0,6 μm con un punto D90 de aproximadamente 1 μm . El contenido en titanía y hierro de la arcilla también puede ser importante. Unos niveles altos de hierro o titanía pueden dar lugar a reacciones secundarias no deseadas. Debido a problemas medioambientales, el contenido en sílice cristalino de la arcilla también constituye un parámetro importante.

Se pueden incluir materiales de tamiz molecular adicionales como parte de la composición del catalizador SAPO o pueden utilizarse, si se desea, como catalizadores de tamiz molecular distintos mezclados con el catalizador SAPO. Los tipos estructurales de tamices moleculares con poro pequeño que son adecuados para utilizarse 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 éstos. Los tipos estructurales de tamices moleculares de poro medio que son adecuados para utilizarse en esta invención incluyen MFI, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, AFO, AEL, TON, y formas sustituidas de éstos. Estos tamices moleculares de poro pequeño y medio se describen con más detalle en el Atlas of Zeolite Structural Types, W.M. Meier y D.H. Olsen, Butterworth Heineman, 3ª ed., 1997, cuya descripción detallada se incorpora explícitamente en la presente memoria mediante referencia. Los tamices moleculares preferidos que pueden combinarse con un catalizador de silicoaluminofosfato incluyen ZSM-5, ZSM-34, erionita, y cabacita. Las mezclas pueden ser intercrecimientos o mezclas de diferentes fases cristalinas y/o amorfas, o mezclas físicas de diferentes tamices moleculares.

El catalizador puede someterse a diferentes tratamientos para lograr las características físicas y químicas deseadas. Estos tratamientos incluyen, pero no están necesariamente limitados a, tratamiento hidrotermal, calcinación, tratamiento ácido, tratamiento básico, molido, molido de bolas, pulverizado, secado por pulverización, y combinaciones de éstos.

En esta invención, se pone en contacto una materia prima que contiene el compuesto oxigenado y, de manera opcional, un diluyente o un hidrocarburo que se añade de manera separada o mezclado con el compuesto oxigenado, con un catalizador que contiene un tamiz molecular SAPO en una zona o volumen de reacción. El volumen en el

que se produce el mencionado contacto se denomina en la presente memoria “reactor”, que puede ser parte de un “aparato de reactor” o de un “sistema de reacción”. Otra parte del sistema de reacción puede ser un “regenerador”, que comprende un volumen donde se eliminan depósitos carbonáceos (o coque) del catalizador resultantes de la reacción de conversión de la olefina mediante el contacto del catalizador con el medio de regeneración.

El compuesto oxigenado de la materia prima base de esta invención comprende al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un átomo de oxígeno, como alcoholes alifáticos, éteres, compuestos carbonilo (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos, ésteres y semejantes). Cuando el compuesto oxigenado es un alcohol, el alcohol puede incluir una fracción alifática que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes representativos incluyen, pero no están necesariamente limitados a, alcoholes alifáticos inferiores lineales o ramificados y sus equivalentes insaturados. Los ejemplos de compuestos oxigenados adecuados incluyen, pero no están limitados a: metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes C4-C20; metiletiléter; dimetiléter; dietiléter; diisopropiléter; formaldehído; carbonato de dimetilo; dimetilcetona; ácido acético; y mezclas de éstos. Los compuestos oxigenados preferidos son metanol, dimetiléter, o una mezcla de éstos.

El método para fabricar el producto de olefina preferido en esta invención puede incluir la etapa adicional de fabricar estas composiciones a partir de hidrocarburos como aceite, carbón, arena asfáltica, esquisto, biomasa y gas natural. Los métodos para fabricar las composiciones son conocidos en el campo. Estos métodos incluyen fermentación a alcohol o éter, fabricación de gas de síntesis, después convertir el gas de síntesis en alcohol o éter. El gas de síntesis puede producirse mediante procesos conocidos como reformado al vapor, reformado autotermal y oxidación parcial.

En la materia prima base pueden estar presentes uno o más diluyentes inertes, por ejemplo, en la cantidad de 1 a 99 por ciento molar, en relación con el número total de moles de todos los componentes de la materia prima y del diluyente alimentados en la zona de reacción (o catalizador). Como se define en la presente memoria, los diluyentes son composiciones que no son esencialmente reactivas a través de un catalizador de tamiz molecular, y que funcionan principalmente para hacer que los compuestos oxigenados estén menos concentrados en la materia prima base. Los diluyentes típicos incluyen, pero no están necesariamente limitados a, helio, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, parafinas no reactivas (especialmente los alcanos como metano, etano y propano), alquilenos no reactivos, compuestos aromáticos no reactivos, y mezclas de éstos. Los diluyentes preferidos son agua y nitrógeno. El agua puede inyectarse bien en forma líquida o vapor.

Los hidrocarburos también pueden incluirse como parte de la materia prima base, es decir, como co-alimentación. Como se define en la presente memoria, los hidrocarburos incluidos en la materia prima base son composiciones de hidrocarburos que se convierten en otra reordenación química cuando contactan con el catalizador de tamiz molecular. Estos hidrocarburos pueden incluir olefinas, parafinas reactivas, compuestos alquilaromáticos reactivos, compuestos aromáticos reactivos o mezclas de éstos. Los hidrocarburos preferidos incluyen propileno, butileno, pentileno, mezclas de hidrocarburos C4+, mezclas de hidrocarburos C5+, y mezclas de éstos. Como co-alimentación los más preferidos son las mezclas de hidrocarburos C4+, siendo los más preferidos las mezclas de hidrocarburos C4+ que se obtienen de la separación y reciclado del producto del reactor.

En el proceso de esta invención, el catalizador coquificado puede regenerarse mediante el contacto del catalizador coquificado con un medio de regeneración para eliminar todo o parte de los depósitos de coque. Esta regeneración puede tener lugar periódicamente dentro del reactor si cesa el flujo de la alimentación al reactor, si se introduce un medio de regeneración, si cesa el flujo del medio de regeneración y se reintroduce después la alimentación al catalizador total o parcialmente regenerado. La regeneración también puede producirse periódicamente o continuamente fuera del reactor mediante el traslado de una parte del catalizador desactivado a un regenerador distinto, regenerando el catalizador coquificado en el regenerador, y reintroduciendo posteriormente el catalizador regenerado en el reactor. La regeneración puede producirse a unos tiempo y en unas condiciones apropiados para mantener un nivel deseado de coque en el catalizador dentro del reactor.

El catalizador que ha contactado con la corriente de alimentación en un reactor se define en la presente memoria como “expuesto a la materia prima base”. El catalizador expuesto a la materia prima base proporcionará productos de la reacción de conversión de la olefina que tienen un contenido en propano y coque sustancialmente menor que los de un catalizador que es nuevo y regenerado. Típicamente, un catalizador proporcionará cantidades menores de propano si está expuesto a más materia prima, incluso a un tiempo incrementado para una velocidad de alimentación determinada o a una velocidad de alimentación incrementada en un tiempo determinado.

Puede utilizarse cualquier sistema estándar de reactor, que incluye sistemas de lecho fijo, lecho fluido o de lecho móvil. Los reactores preferidos son reactores concurrentes y reactores en contracorriente con caída libre con un tiempo de contacto pequeño. De manera óptima, el reactor es aquel en el que un compuesto oxigenado de la materia prima base puede ponerse en contacto con un catalizador de tamiz molecular a una velocidad espacial horaria peso (WHSV) de al menos aproximadamente 1 h⁻¹, preferiblemente en el intervalo de 1 h⁻¹ a 1.000 h⁻¹, más preferiblemente de 10 h⁻¹ a 1.000 h⁻¹, y más preferiblemente de 20 h⁻¹ a 200 h⁻¹. WHSV se define en la presente memoria como el peso del compuesto oxigenado, y de hidrocarburo que, de manera opcional, puede estar en la alimentación, por hora por peso del contenido de tamiz molecular del catalizador. Debido a que el catalizador o la materia prima base puede contener otros materiales que actúan como inertes o diluyentes, la WHSV se calcula en base al peso de la corriente de alimentación del compuesto oxigenado, y de cualquier hidrocarburo que pueda estar presente, y del tamiz molecular contenido en el catalizador.

ES 2 230 359 T3

Preferiblemente, el compuesto oxigenado de la corriente de alimentación se pone en contacto con el catalizador cuando el compuesto oxigenado está en la fase de vapor. De manera alternativa, el proceso puede llevarse a cabo en fase líquida o en una fase mixta vapor/líquido. Cuando el proceso se lleva cabo en una fase líquida o en una fase mixta vapor/líquida, pueden resultar diferentes conversiones y selectividades de la corriente de alimentación a producto dependiendo del catalizador y de las condiciones de la reacción. De manera general, el proceso puede llevarse a cabo en un intervalo amplio de temperaturas. Un intervalo de temperaturas eficaz, desde un punto de vista operativo, puede ser de 200°C a 700°C, preferiblemente de 300°C a 600°C, más preferiblemente de 350°C a 550°C.

La conversión de compuestos oxigenados para producir olefinas ligeras puede llevarse a cabo en diferentes reactores catalíticos. Los tipos de reactores incluyen reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluido, y reactores concurrentes. De manera adicional, pueden utilizarse reactores en contracorriente en el proceso de conversión como se describe en EEUU-A-4.068.136, cuya descripción detallada se incorpora expresamente en la presente memoria mediante referencia.

En una realización preferida de la operación continua, sólo una parte del catalizador se pasa del reactor al regenerador para eliminar los depósitos de coque acumulados que resultan de la reacción catalítica. En el regenerador, el catalizador se pone en contacto con un medio de regeneración que contiene oxígeno u otros oxidantes. Los ejemplos de otros oxidantes incluyen O₃, SO₃, N₂O, NO, NO₂, N₂O₅, y mezclas de éstos. Se prefiere proporcionar O₂ en la forma de aire. El aire puede diluirse con nitrógeno, CO₂, o gases de combustión, y puede añadirse vapor de agua. De manera óptima, la concentración de O₂ en el regenerador se reduce hasta un nivel controlado para minimizar el sobrecalentamiento o la creación de puntos calientes en el catalizador agotado o desactivado. El catalizador desactivado también puede regenerarse de manera reductora con H₂, CO, mezclas de éstos, o con otros agentes reductores apropiados. También puede utilizarse una combinación de regeneración oxidativa y regeneración reductora.

En esencia, los depósitos de coque se eliminan del catalizador durante el proceso de regeneración, formando un catalizador regenerado. El catalizador regenerado se devuelve después al reactor para un contacto adicional con la corriente de alimentación. Las temperaturas típicas de la regeneración están en el intervalo de 250°C a 700°C, de manera óptima en el intervalo de 350°C a 700°C. Preferiblemente, la regeneración se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 450°C a 700°C.

En una realización, el reactor y el regenerador se configuran de manera que la corriente de alimentación está en contacto con el catalizador regenerado antes de que se devuelva al reactor. En una realización alternativa, el reactor y el regenerador se configuran de manera que la corriente de alimentación está en contacto con el catalizador regenerado después de que se devuelva al reactor. En otra realización, la corriente de alimentación puede dividirse de manera que la alimentación está en contacto con el catalizador regenerado antes de que se devuelva al reactor y después de que se haya devuelto al reactor.

Una persona especializada en el tema también apreciará que las olefinas producidas mediante la reacción de conversión compuesto oxigenado a olefina de la presente invención pueden polimerizarse para formar poliolefinas, particularmente polietileno y polipropileno. Los procesos para formar poliolefinas a partir de olefinas se conocen en el campo. Se prefieren los procesos catalíticos. Los sistemas catalíticos particularmente preferidos son metaloceno, Ziegler/Natta y ácidos. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EEUU Nos. 3.258.455; 3.305.538; 3.364.190; 5.892.079; 4.659.685; 4.076.698; 3.645.992; 4.302.565; y 4.243.691, cuyas descripciones de catalizadores y de procesos están incorporadas expresamente en la presente memoria mediante referencia. En general, estos métodos implican poner en contacto la olefina producida con un catalizador para formar poliolefina a una presión y temperatura eficaces para formar el producto de poliolefina.

Un catalizador para formar poliolefinas preferido es un catalizador metaloceno. El intervalo de temperatura de la operación preferido es de 50°C a 240°C y la reacción puede llevarse a cabo a presión baja, media o alta, en el intervalo de aproximadamente 1 bar a 200 bares. En los procesos que se llevan a cabo en disolución, puede utilizarse un diluyente inerte, y la presión operativa preferida es de 10 bares a 150 bares, con una temperatura preferida de 120°C a 230°C. En los procesos en fase gaseosa, se prefiere que la temperatura sea, de manera general, de 60°C a 160°C, y que la presión operativa sea de 5 bares a 50 bares.

Además de las poliolefinas, pueden formarse numerosos derivados de olefinas a partir de las olefinas recuperadas del proceso. Estos incluyen, pero no están limitados a, aldehídos, alcoholes, ácido acético, olefinas alfa lineales, acetato de vinilo, dicloruro de etileno y cloruro de vinilo, etilbenceno, óxido de etileno, cumeno, alcohol isopropílico, acroleína, cloruro de alilo, óxido de propileno, ácido acrílico, gomas de etileno-propileno, y acrilonitrilo, y trímeros y dímeros de etileno, propileno o butilenos. Los métodos para fabricar estos derivados son conocidos en el campo y, por lo tanto, no se discuten en la presente memoria.

Esta invención se entenderá mejor mediante referencia a los ejemplos siguientes, que se pretende que ilustren realizaciones específicas dentro del ámbito global de la invención como se reivindica.

Ejemplo

Se utilizó un aparato de microfiltración de cuatro tubos (MF) para concentrar un tanque de suspensión de sólidos de síntesis de SAPO-34. El aparato comprendió un tanque de alimentación de 378,5 litros, una bomba centrífuga con

ES 2 230 359 T3

una velocidad nominal de recirculación de 113,6 l/min, un microfiltro de cuatro tubos cada uno de aproximadamente 1,9 cm de diámetro y 3 m de longitud y que tenían un área superficial de aproximadamente 0,2 m², y un recipiente para recoger el permeado. Los tubos eran tubos poliméricos MF (Koch HFP-276 PVE).

Se añadió agua desionizada a la suspensión de sólidos de síntesis en el tanque de alimentación 28. La suspensión de sólidos 30 se bombeó del tanque de alimentación 28 con la bomba 31 a una presión de descarga de 90 ± 5 psig y a través de un microfiltro 18 que tenía 4 conductos de filtro de tipo tubo y carcasa 20. La suspensión de sólidos concentrada se dirigió de nuevo al tanque de alimentación 28, mientras que la corriente de permeado que contenía agua y otros componentes se dirigió al tanque 34. La temperatura de la suspensión de sólidos se mantuvo entre 50°C y 55°C después de un periodo inicial de puesta en marcha y la velocidad del flujo del permeado varió entre aproximadamente 1,8 y 3,0 litros/min.

La concentración de partida fue aproximadamente 12,5% de sólidos en seco, con una parte líquida que contenía agua, agente director de estructura sin reaccionar, hidróxido de tetraetilamonio (TEOH) y dipropilamina, y una mezcla sin analizar de materiales de partida sin reaccionar que contenía aluminio, fósforo y sílice, y subproductos de la síntesis. La suspensión de sólidos inicial pesó 199,2 kg con un contenido en sólidos calculado de 24,9 kg. Se determinó que el concentrado final de la suspensión de sólidos tenía un contenido en sólidos seco del 28,4% en peso. No se vio que pasaran sólidos con el permeado. La conductividad del permeado se redujo de más de 10.000 μ mho a menos de 500 μ mho después de que se añadieran un total de 1,8 kg de agua de lavado por 0,453 kg de suspensión de sólidos durante un periodo de 10 horas. Se utilizó un total de aproximadamente 600 kg de agua desionizada para lavar 200 kg de suspensión de sólidos inicial. El permeado se recogió y el TEOH se concentró del agua con un nanofiltro y se recicló de vuelta al reactor.

Después de describir esta invención completamente, las personas especializadas en el tema apreciarán que la invención puede llevarse a cabo dentro de un amplio intervalo de parámetros incluidos en lo que se reivindica, sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar un catalizador de tamiz molecular, que comprende

i) preparar una suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular que contiene tamiz molecular y un líquido mediante el proceso que comprende,

a) introducir una suspensión de sólidos del tamiz molecular que contiene partículas del tamiz molecular, la mezcla de preparación y un líquido en el extremo anterior de al menos un conducto del microfiltro que comprende poros;

b) pasar la suspensión de sólidos a través del conducto del microfiltro y separar el permeado que pasa a través de los poros del conducto del microfiltro para concentrar la suspensión de sólidos; y

c) recuperar una suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular del extremo posterior del conducto del microfiltro;

ii) mezclar la suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular con un ligante para formar una suspensión de sólidos del catalizador;

iii) dirigir la suspensión de sólidos del catalizador a una unidad formadora;

iv) recuperar las partículas del catalizador.

2. El proceso de la reivindicación 1, donde el líquido es agua.

3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que comprende además las etapas de d) añadir líquido de lavado a la suspensión de sólidos del tamiz molecular, e) mezclar la suspensión de sólidos del tamiz molecular y el líquido de lavado en un tanque de almacenamiento, f) inyectar la suspensión de sólidos del tamiz molecular a través del extremo anterior de al menos un conducto del microfiltro que comprende poros y separar el permeado que pasa a través de los poros del microfiltro.

4. El proceso de la reivindicación 3, donde las etapas d), e) y f) se repiten hasta que la suspensión de sólidos del tamiz molecular tenga el grado deseado de pureza.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, donde las etapas d), e) y f) se repiten hasta que el permeado que pasa a través de los poros tenga una conductividad de 50 $\mu\text{mho/cm}$ a 5.000 $\mu\text{mho/cm}$.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde el líquido de lavado es agua, un alcohol, o una mezcla de éstos.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, donde las etapas d), e) y f) se llevan a cabo de forma continua.

8. El proceso de la reivindicación 7, donde el líquido de lavado contacta con la suspensión de sólidos del tamiz molecular desde el extremo posterior del conducto del microfiltro.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, donde la adición del líquido de lavado se lleva a cabo mientras se concentra la suspensión de sólidos del tamiz molecular.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el permeado separado en las etapas b) y/o f) se concentra con un nanofiltro para dar lugar a un permeado concentrado y se utiliza en un proceso para la fabricación de un tamiz molecular.

11. El proceso de la reivindicación 10, donde el nanofiltro contiene un material poroso con un diámetro nominal de poro de 0,5 a 10 nanómetros.

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la suspensión de sólidos del tamiz molecular utilizada en la etapa a) es el permeado de la filtración de una mezcla de preparación del tamiz molecular utilizando un macrofiltro.

13. El proceso de la reivindicación 12, donde el macrofiltro tiene una abertura nominal de poro mayor de 10 micrómetros.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el contenido inicial en sólidos del tamiz molecular en la suspensión de sólidos de preparación es entre el 5% y el 30% en peso.

ES 2 230 359 T3

15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el contenido en sólidos de la suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular es entre el 20% y el 60% en peso, preferiblemente entre el 25% y el 40% en peso.

5 16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la suspensión de sólidos del tamiz molecular contiene partículas del tamiz molecular con un diámetro medio de partícula menor de 5 micrómetros.

10 17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el tamiz molecular se selecciona de SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, SAPO-47, ALPO-5, ALPO-11, ALPO-18, ALPO-34, ALPO-36, ALPO-37, ALPO-46, formas de éstos que contienen metales y mezclas de éstos.

18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el microfiltro comprende un material poroso con aberturas nominales de poro de aproximadamente 0,05 micrómetros a 10 micrómetros.

15 19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el microfiltro comprende conductos de microfiltro de tubo y carcasa.

20 20. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde el ligante se selecciona del grupo que consiste en alúmina, silica-alúmina y sílice.

21. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde el ligante es alúmina peptizada y/o clorhidrol de aluminio.

25 22. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde el ligante está presente en la cantidad de 5% a 20% en peso en relación con el peso del catalizador después de la calcinación.

23. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, que comprende además la etapa de (v) mezclar la suspensión de sólidos concentrada del tamiz molecular o la suspensión de sólidos del catalizador con una matriz.

30 24. El proceso de la reivindicación 23, donde las etapas ii) y (v) tienen lugar de manera simultánea.

25. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 23 ó 24, donde la matriz representa de un 40% a un 90% en peso en relación con el peso total del catalizador después de la calcinación.

35 26. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, donde la unidad formadora se selecciona de una unidad de extrusión, una unidad de peletización, o un secador por pulverización.

27. El proceso de la reivindicación 26, donde la unidad formadora es un secador por pulverización.

40

45

50

55

60

65

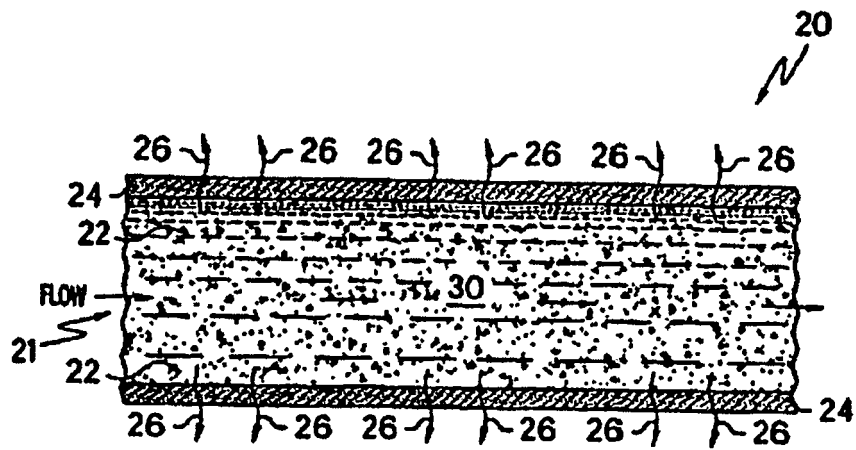


FIG. 1

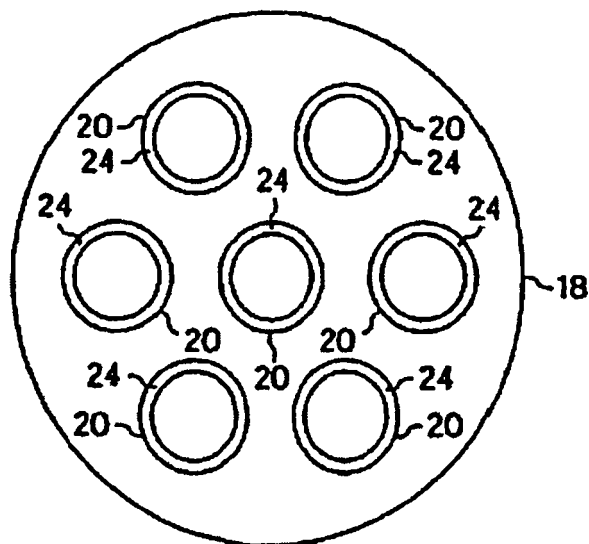


FIG. 2

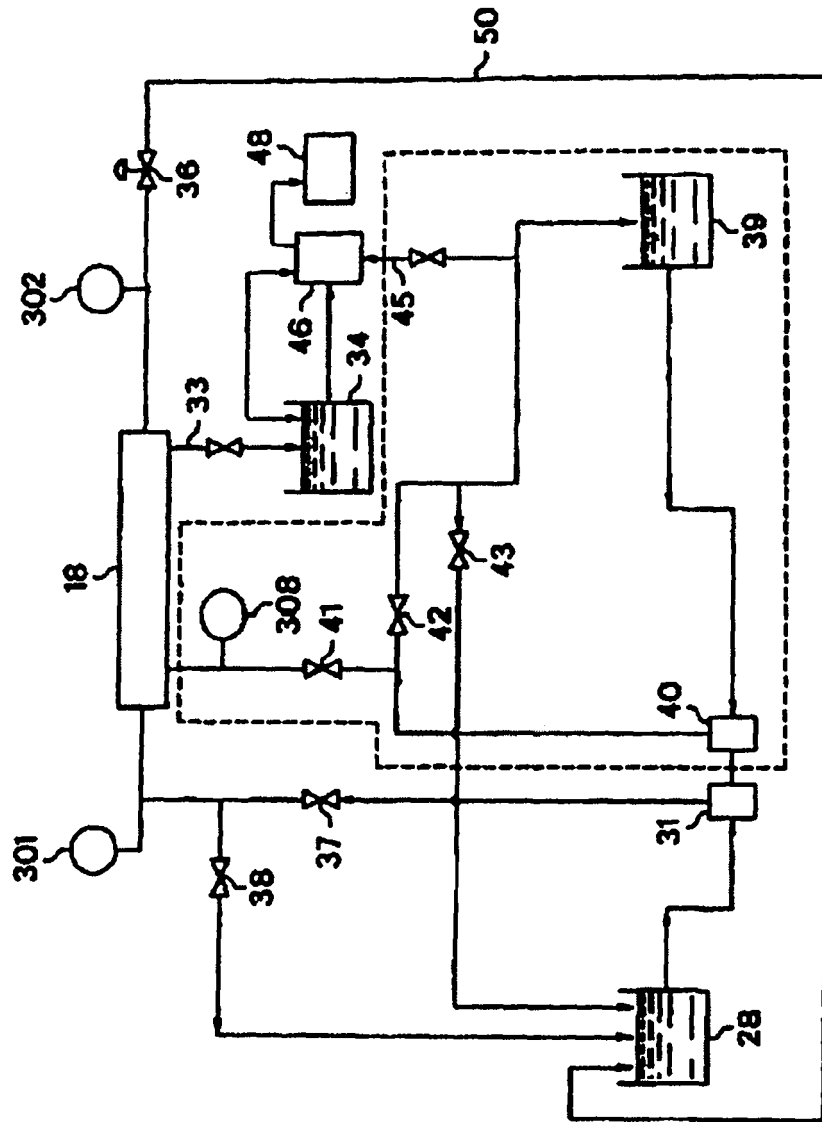


FIG. 3