

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 525**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2008 PCT/EP2008/052816**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2008 WO08110530**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2008 E 08717563 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2121543**

54 Título: **Procedimiento MAO basado en tamices moleculares meapo combinados con un procedimiento PCO para fabricar olefinas**

30 Prioridad:

13.03.2007 EP 07104063
23.03.2007 US 919729 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2018

73 Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

72 Inventor/es:

VERMEIREN, WALTER y
NESTERENKO, NIKOLAI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 654 525 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento MAO basado en tamices moleculares meapo combinados con un procedimiento PCO para fabricar olefinas

[Campo de la invención]

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de MAO (metanol a olefinas) basado en tamices moleculares MeAPO combinados con un procedimiento PCO (procedimiento de craqueo de olefinas) para fabricar olefinas. Más exactamente, el procedimiento de MAO se basa en un catalizador de tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO) con una morfología de cristal laminar. El suministro limitado y el creciente costo del petróleo bruto han impulsado la búsqueda de procedimientos alternativos para la producción de productos de hidrocarburos. Uno de
10 dichos procedimientos es la conversión de metanol en hidrocarburos y especialmente olefinas ligeras. El interés en el procedimiento de metanol a olefina (MAO) se basa en que el metanol puede obtenerse del carbón o del gas natural mediante la producción de gas de síntesis que luego se procesa para producir metanol. El procedimiento de MAO produce olefinas ligeras tales como etileno y propileno, así como hidrocarburos pesados tales como butenos y superiores. Estos hidrocarburos pesados se craquean en un procedimiento PCO para producir principalmente etileno
15 y propileno.

[Antecedentes de la invención]

El procedimiento de MAO ha sido descrito en los documentos US 2006 0235251, WO 2005 016856, US 2006 0063956, US 2006 0161035, la patente de EE.UU 6207872, el documento US 2005 0096214 y las patentes de EE.UU 6953767 y 7067095.

20 El etileno y el propileno son olefinas particularmente deseables, pero se ha descubierto que sus rendimientos en el procedimiento de MAO se reducen mediante la producción de hidrocarburos de peso medio tales como olefinas C₄, C₅ y C₆, así como algunos componentes más pesados. Se necesitan procedimientos para modificar la distribución del producto en el procedimiento de MAO de fabricación de olefinas ligeras para proporcionar flexibilidad de procesamiento. Se buscan procedimientos para reducir la producción de olefinas C₄, C₅ y superiores del
25 procedimiento de MAO relativo a la producción de etileno y propileno. Por lo tanto, un procedimiento PCO se combina con el procedimiento de MAO para romper olefinas C₄, C₅ y superiores del procedimiento de MAO. Dichas mejoras de rendimiento de etileno y propileno mejoran significativamente las economías del procedimiento de metanol a olefinas.

30 El documento WO1999 018055 se refiere a un procedimiento para aumentar el rendimiento de olefinas ligeras durante la conversión de compuestos oxigenados en olefinas que comprende: poner en contacto una alimentación de compuestos oxigenados en un primer reactor (reactor MAO) con un catalizador de tamiz molecular no zeolítico en condiciones primeras eficaces para producir un primer producto que comprende olefinas ligeras y una fracción pesada de hidrocarburos; separar dichas olefinas ligeras de dicha fracción pesada de hidrocarburos; alimentar dicha fracción pesada de hidrocarburos a un segundo reactor y someter dicha fracción pesada de hidrocarburos en dicho
35 segundo reactor a segundas condiciones eficaces para convertir al menos una porción de dichos hidrocarburos pesados en olefinas ligeras. Los catalizadores de tamiz molecular SAPO adecuados para su uso en el reactor MAO incluyen SAPO-11, SAPO-44, SAPO-34, SAPO-17 y SAPO-18. Una zeolita preferente para el reactor auxiliar es ZSM-5.

40 El documento US 2004 0102667 se refiere a un procedimiento para la producción de olefinas ligeras a partir de una corriente de alimentación que contiene compuestos oxigenados. La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento para aumentar los rendimientos de olefinas ligeras a través del craqueo de olefinas más pesadas producidas en un procedimiento de metanol a olefinas.

45 Se ha descubierto que, en un procedimiento PCO MAO combinado, el uso de un catalizador específico en el reactor MAO conduce a rendimientos muy altos en propileno. Dicho catalizador específico está fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO) con una morfología de cristal laminar que tiene una composición química empírica anhídrica, después de la síntesis y la calcinación, expresada por la fórmula H_xMeyAl₂P_kO₂ en la que,

$$y+z+k=1$$

$$x \leq y$$

y tiene un valor que oscila entre 0,0008 y 0,4 y ventajosamente de 0,005 a 0,18

z tiene un valor que oscila entre 0,25 y 0,67 y ventajosamente de 0,38 a 0,55

50 k tiene un valor que oscila entre 0,2 y 0,67 y ventajosamente de 0,36 a 0,54 mayor que el 50 % de dicho tamiz molecular que tiene una morfología de cristal de placa en la que el ancho (A) y el espesor (E) son tales que:

A/E es \geq 10 y ventajosamente oscila entre 10 y 100.

En una realización preferente E es \leq 0,15 μ m, más deseablemente \leq 0,10 μ m, más deseablemente \leq 0,08 μ m,

oscila ventajosamente entre 0,01 y 0,07 μm y preferentemente de 0,04 a 0,07 μm .

Dichos MeAPO se preparan en presencia de un molde, un agente que influye en la textura, una fuente de metal inorgánico, una fuente de Al y P, y estando todos estos ingredientes en proporciones específicas, se obtienen MeAPO con una morfología de cristal de placa laminar muy delgada. El molde puede ser hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) o una amina. El agente que influye en la textura puede ser un alcohol, un diol o un glicerol.

Las siguientes técnicas anteriores describen MeAPO pero no tienen la forma de laminillas delgadas. Todas estas técnicas anteriores se refieren a MeAPO con una morfología laminar de cristales cúbicos o de placas. En todas estas técnicas anteriores solo se usa un molde. Además, la combinación PCO-MAO no se describe.

La patente de EE.UU. 4.440.871 describe silicoaluminofosfatos cristalinos microporosos (denominados SAPO) cuyos poros son uniformes y tienen diámetros nominales de más de aproximadamente 3 Angstroms y cuya composición química empírica esencial en la forma asintetizada y anhidra es $mR:(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ en la que «R» representa al menos un agente de molde orgánico presente en el sistema de poros intracristalino; «m» tiene un valor de entre 0,02 y 0,3; «m» representa los moles de «R» presentes por mol de $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$; «x», «y» y «z» representan las fracciones molares de silicio, aluminio y fósforo respectivamente, presentes como óxidos tetraédricos, siendo dichas fracciones molares tales que están dentro de un área específica en el diagrama ternario $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z$. El procedimiento de preparación de dicho SAPO comprende formar una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de SiO_2 , Al_2O_3 , y P_2O_5 y un agente de molde orgánico, teniendo dicha mezcla de reacción una composición expresada en términos de relaciones de óxido molares de: $aR_2O:(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2:b\text{H}_2\text{O}$ en la que «R» es un agente de molde orgánico; «a» tiene un valor lo suficientemente grande como para constituir una cantidad eficaz de «R» y está dentro del rango de más de 0 a 3; «b» tiene un valor de entre cero y 500; «x», «y» y «z» representan las fracciones molares, respectivamente, de silicio, aluminio y fósforo en el constituyente $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ y cada uno tiene un valor de al menos 0,01 y cristalizar la mezcla de reacción así formada a una temperatura de al menos 100 °C hasta que se formen cristales del silicoaluminofosfato.

La patente de EE.UU. 6.207.872 se refiere a un procedimiento para convertir metanol en olefinas ligeras que comprende poner en contacto el metanol con un catalizador en condiciones de conversión, comprendiendo el catalizador un tamiz molecular de aluminofosfato metalo cristalino que tiene una composición química anhidra expresada mediante una fórmula empírica de: $(\text{EL}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ en la que EL es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en silicio, magnesio, cinc, hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo y mezclas de los mismos, «x» es la fracción molar de EL y tiene un valor de al menos 0,005, «y» es la fracción molar de Al y tiene un valor de al menos 0,01, «z» es la fracción molar de P y tiene un valor de al menos 0,01 y $x+y+z=1$ y el tamiz molecular caracterizado porque tiene predominantemente una morfología de cristal de placa, en el que la dimensión de cristal más pequeña media es de al menos 0,1 micrómetros y tiene una relación de aspecto de menos de o igual a 5.

La patente de EE.UU. 6.334.994 se refiere a una composición microporosa de silico-aluminofosfato cristalino, cuya composición teórica, sin agua después de la síntesis y la calcinación es: $\text{H}_w\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z\text{O}_2$ en la que w y x tienen un valor entre 0,01 y 0,05 e y y z son valores entre 0,4 y 0,6, en la que la composición es un producto de fase mixta que comprende silicoaluminofosfatos de estructuras AEI y CHA preparadas en una cristalización discontinua, sin incluir meras mezclas físicas, y el producto después de la calcinación en aire a 550 °C durante 4 horas, produce un difractograma de rayos X específico y perfiles DRX.

El documento EP 893159 se refiere a un procedimiento de preparación de catalizadores que comprende tamices moleculares de silicoaluminofosfato cristalino modificado con sílice, que comprende añadir un alcóxido de aluminio a una solución acuosa de amina o a una sal de amonio orgánica enfriada a una temperatura no superior a 20 °C, seguido de hidrólisis, hasta que se forma un coloide o solución acuosa de hidróxido de aluminio, añadiendo al coloide o solución, sílice u otros compuestos fuente de Si, y ácido fosfórico u otros compuestos fuente de P, si se desea, junto con una fuente de metal seleccionada de entre el grupo de Li, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Be, Mg, Ca, B, Ga y Ge, tratando hidrotérmicamente la mezcla resultante para preparar un tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino, y luego modificar el tamiz molecular de silicoaluminofosfato cristalino con sílice.

El documento US 2005 0096214 (patente de EE.UU. 6953767) se refiere a un procedimiento de fabricación de un producto de olefina a partir de una materia prima de compuesto oxigenado que comprende poner en contacto dicha materia prima de compuesto oxigenado con un catalizador que comprende un tamiz molecular de silicoaluminofosfato que comprende al menos una fase intercrecida de tamices moleculares que tienen tipos de armazón AEI y CHA, en el que dicha fase intercrecida tiene una relación AEI/CHA de entre aproximadamente 5/95 a 40/60 determinada por análisis DIFFaX, usando el patrón de difracción de rayos X en polvo de una muestra calcinada de dicho tamiz molecular de silicoaluminofosfato, en condiciones eficaces para formar un producto de olefina.

También describe un procedimiento de preparación del tamiz molecular de dicho procedimiento que comprende

- a) combinar una fuente reactiva de silicio, una fuente reactiva de fósforo y un óxido de aluminio hidratado en presencia de un agente director de estructura orgánica (molde) para formar una mezcla;
- b) mezclar y calentar continuamente la mezcla preparada en la etapa a) hasta la temperatura de cristalización;

- (c) mantener la mezcla a la temperatura de cristalización y bajo agitación durante un período de tiempo de entre 2 a 150 horas;
 d) recuperar los cristales del tamiz molecular de silicoaluminofosfato
 e) en el que la mezcla preparada en la etapa a) tiene una composición molar dentro de los siguientes intervalos:

- 5 $P_2O_5:Al_2O_3$ de 0,6:1 a 1,2:1
 $SiO_2:Al_2O_3$ de 0,005:1 a 0,35:1
 $H_2O:Al_2O_3$ de 10:1 a 40:1
 y el molde es un compuesto de tetraetilamonio.

10 En todas estas técnicas anteriores, solo se usa un molde y/o condiciones de reacción específicas para influir en la estructura cristalina del material. En la siguiente patente de EE.UU. 6.540.970 se usa un molde y un disolvente de la fuente de metal (Me). En los ejemplos, la fuente orgánica de silicio es tetraetilortosilicato. La patente de EE.UU. 6.540.970 se refiere a un procedimiento de fabricación de un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 15 proporcionar una fuente de alúmina, una fuente de fósforo, agua y un molde adecuado para formar de un tamiz molecular MeAPO;
 proporcionar una fuente de metal que incluye partículas de metal, midiendo dichas partículas de metal, en su dimensión más grande, igual o inferior a cinco nanómetros;
 proporcionar un disolvente orgánico soluble en agua que pueda solubilizar dicha fuente de metal;
 20 formar una mezcla de síntesis a partir de dicha fuente de alúmina, dicha fuente de fósforo, dicha agua, dicho molde, dicha fuente de metal y dicho disolvente
 y formar un tamiz molecular MeAPO a partir de dicha mezcla de síntesis.

25 De forma deseable, el disolvente orgánico soluble en agua que puede solubilizar la fuente del metal se selecciona entre el grupo que consiste en sulfóxidos e hidrocarburos oxigenados C_1 a C_5 . De forma deseable, el hidrocarburo oxigenado se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes (ramificados o normales), cetonas, aldehídos, dioles y ácidos. Los disolventes útiles incluyen uno o más disolventes seleccionados de entre el grupo que consiste en acetona, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y etilenglicol. De forma deseable, el disolvente es un alcohol. Los productos obtenidos son partículas esféricas isocristalinas que comprenden un tamiz molecular SAPO. La partícula mide desde 0.5 micrómetros a 30 micrómetros de diámetro.

[Breve resumen de la invención]

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar olefinas ligeras a partir de una materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre, que comprende:

- poner en contacto dicha materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre en un reactor primario con un catalizador fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO) con morfología de cristal laminar, en el que Me es silicio, en condiciones eficaces para convertir al
 35 menos una porción de la materia prima para formar un primer efluente del reactor que comprende olefinas ligeras y una fracción pesada de hidrocarburos;
 separar dichas olefinas ligeras de dicha fracción pesada de hidrocarburos;
 poner en contacto dicha fracción pesada de hidrocarburos en un segundo reactor en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de dicha fracción pesada de hidrocarburos en olefinas ligeras;
 40 en el que dicho MeAPO tiene una composición química empírica anhidra, después de la síntesis y la calcinación, expresada por la fórmula $H_xMe_yAl_zP_kO_2$ en la que,

$$y+z+k=1$$

$$x \leq y$$

- y tiene un valor que oscila entre 0,0008 y 0,4 y ventajosamente de 0,005 a 0,18
 45 z tiene un valor que oscila entre 0,25 y 0,67 y ventajosamente de 0,38 a 0,55
 k tiene un valor que oscila entre 0,2 y 0,67 y ventajosamente de 0,36 a 0,54

mayor que el 50 % de dicho tamiz molecular que tiene una morfología de cristal de placa en la que el ancho (A) y el espesor (E) son tales que:

$$A/E \text{ es } \geq 10 \text{ y ventajosamente oscila entre } 10 \text{ y } 100.$$

50 La presente invención también se refiere a un procedimiento para fabricar olefinas ligeras a partir de una materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre, que comprende:

- poner en contacto dicha materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o contiene azufre en un reactor primario con un catalizador fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO),

en el que Me es silicio, en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de la materia prima para formar un primer efluente del reactor que comprende olefinas ligeras y una fracción pesada de hidrocarburos; separar dichas olefinas ligeras de dicha fracción pesada de hidrocarburos; poner en contacto dicha fracción pesada de hidrocarburos en un segundo reactor en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de dicha fracción pesada de hidrocarburos en olefinas ligeras;

en el que dicho MeAPO ha sido preparado mediante un procedimiento que comprende:

- a) formar una mezcla de reacción que contiene un agente que influye en la textura (AIT), en la que el agente que influye en la textura (AIT) se selecciona entre 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, metanol, etanol, propanol, butanol, glicerol o etilenglicol, un agente de molde orgánico (MOLD), al menos una fuente inorgánica reactiva de MeO₂ esencialmente insoluble en el AIT, fuentes reactivas de Al₂O₃ y P₂O₅,
- b) cristalizar la mezcla de reacción anterior así formada hasta que se formen los cristales del metaloaluminofosfato,
- c) recuperar un producto de reacción sólido,
- d) lavarlo con agua para eliminar el AIT y
- e) calcinarlo para eliminar el molde orgánico.

[Descripción detallada de la invención]

Con respecto al catalizador del reactor primario, en una realización preferente E es $\leq 0,15 \mu\text{m}$, más deseablemente $\leq 0,10 \mu\text{m}$, más deseablemente $\leq 0,08 \mu\text{m}$, oscila ventajosamente entre $0,01$ y $0,07 \mu\text{m}$ y preferentemente de $0,04$ a $0,07 \mu\text{m}$.

En una realización ventajosa, y tiene un valor que oscila entre $0,005$ y $0,18$, z tiene un valor que oscila entre $0,38$ y $0,55$ y k tiene un valor que oscila entre $0,36$ y $0,54$.

En una primera realización preferente, y tiene un valor que oscila entre $0,005$ y $0,16$, z tiene un valor que oscila entre $0,39$ y $0,55$ y k tiene un valor que oscila entre $0,37$ y $0,54$.

En una segunda realización preferente, y tiene un valor que oscila entre $0,011$ y $0,16$, z tiene un valor que oscila entre $0,39$ y $0,55$ y k tiene un valor que oscila entre $0,37$ y $0,54$.

En una tercera realización preferente, y tiene un valor que oscila entre $0,011$ y $0,14$, z tiene un valor que oscila entre $0,40$ y $0,55$ y k tiene un valor que oscila entre $0,38$ y $0,54$.

En una realización ventajosa, los tamices moleculares MeAPO tienen esencialmente una estructura CHA o AEI o una mezcla de los mismos. Preferentemente, tienen esencialmente la estructura SAPO 18 o SAPO 34 o una mezcla de los mismos.

Acerca de la morfología de cristal de placa, dichas placas tienen ventajosamente la forma de un polígono simple comprendido en un cuadrado. La longitud del cuadrado se llama A. Los tamices moleculares MeAPO tienen predominantemente una morfología de cristal de placa. Por predominantemente, se entiende ventajosamente más del 50 % de los cristales. Preferentemente, al menos el 70 % de los cristales tienen una morfología de placa y lo más preferentemente al menos el 90 % de los cristales tienen una morfología de placa. Acerca de «esencialmente» haciendo referencia a la estructura CHA o AEI, significa que ventajosamente más del 80 % en peso, preferentemente de más del 90 % del MeAPO de la invención tiene la estructura CHA o AEI o una mezcla de los mismos. Acerca de «esencialmente» haciendo referencia a la estructura SAPO 18 o SAPO 34, significa que ventajosamente más del 80 % en peso, preferentemente de más del 90 % del MeAPO tiene la estructura SAPO 18 o SAPO 34 o una mezcla de los mismos.

El tamiz molecular MeAPO se puede usar en sí como catalizador. En otra realización, se puede formular en un catalizador combinando el tamiz molecular con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto catalizador terminado. Los materiales que se pueden mezclar con el tamiz molecular pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, alúmina o sol de alúmina, titanía, zirconia, cuarzo, sílice o sol de sílice y mezclas de los mismos. Estos componentes son eficaces para densificar el catalizador y aumentar la resistencia del catalizador formulado. Cuando se mezclan con materiales de tamiz molecular de no metaloaluminofosfato, la cantidad de MeAPO que está contenida en el producto catalizador final oscila entre 10 y 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente 20 a 70 por ciento en peso del catalizador total.

Con respecto a un procedimiento para fabricar dicho MeAPO, se puede fabricar mediante un procedimiento que comprende:

- a) formar una mezcla de reacción que contiene un agente que influye en la textura (AIT), en la que el agente que influye en la textura (AIT) se selecciona entre 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, metanol, etanol, propanol, butanol, glicerol o etilenglicol, un agente de molde orgánico (MOLD), al menos una fuente inorgánica reactiva de

MeO₂ esencialmente insoluble en el AIT, fuentes reactivas de Al₂O₃ y P₂O₅, teniendo dicha mezcla de reacción una composición expresada en términos de relaciones de óxido molares de:

- 5 MOLD/Al₂O₃ = 0,3-5, más deseable 0,5-2
 MeO₂/Al₂O₃ = 0,005-2,0, más deseable 0,022-0,8
 P₂O₅/Al₂O₃ = 0,5-2, más deseable 0,8-1,2
 AIT/Al₂O₃ = 3-30, más deseable 6-20

- b) cristalizar la mezcla de reacción anterior así formada hasta que se formen los cristales del metaloaluminofosfato,
 c) recuperar un producto de reacción sólido,
 10 d) lavarlo con agua para eliminar el AIT y
 e) calcinarlo para eliminar el molde orgánico.

En una realización ventajosa, MOLD/Al₂O₃ = 0,5-2; MeO₂/Al₂O₃ = 0,022-0,8; P₂O₅/Al₂O₃ = 0,8-1,2 y AIT/Al₂O₃ = 6-20.

En una primera realización preferente, MOLD/Al₂O₃ = 0,5-2; MeO₂/Al₂O₃ = 0,022-0,7; P₂O₅/Al₂O₃ = 0,8-1,2 y AIT/Al₂O₃ = 6-20.

- 15 En una segunda realización preferente, MOLD/Al₂O₃ = 0,7-2; MeO₂/Al₂O₃ = 0,05-0,7; P₂O₅/Al₂O₃ = 0,8-1,2 y AIT/Al₂O₃ = 6-20.

En una tercera realización preferente, MOLD/Al₂O₃ = 0,7-2; MeO₂/Al₂O₃ = 0,05-0,6; P₂O₅/Al₂O₃ = 0,8-1,2 y AIT/Al₂O₃ = 6-20.

- 20 Con respecto al AIT, se puede hacer mención, a modo de ejemplo, de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, glicerol o etilenglicol.

- Con respecto al agente de molde orgánico, puede ser cualquiera de los propuestos hasta ahora para su uso en la síntesis de aluminosilicatos zeolíticos convencionales y aluminofosfatos microporosos. En general, estos compuestos contienen elementos del grupo VA de la tabla periódica de elementos, particularmente nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio, preferentemente N o P y lo más preferentemente N, cuyos compuestos también contienen al menos un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 Átomos de carbono. Los compuestos que contienen nitrógeno particularmente preferentes para su uso como agentes de molde son las aminas y los compuestos de amonio cuaternario, estando este último generalmente representado por la fórmula R₄N⁺ en la que cada R es un grupo alquilo o arilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. Las sales de amonio cuaternario poliméricas tales como [(C₁₄H₃₂N₂)(OH)₂]_x en la que «x» tiene un valor de al menos 2 también se emplean adecuadamente. Ambas mono-, di y tri-aminas se utilizan ventajosamente, solas o en combinación con un compuesto de amonio cuaternario u otro compuesto de molde. Los agentes de molde representativos incluyen cationes de tetraetilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio o tetrabutilamonio; di-n-propilamina, tripropilamina, trietilamina; dietilamina, trietanolamina; piperidina; morfolina; ciclohexilamina; 2-metilpiridina; N,N-dimetilbencilamina; N,N-dietiletanolamina; diciclohexilamina; N, N-dimetiletanolamina; colina; N,N'-dimetilpiperazina; 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano; N-metildietanolamina, N-metiletanolamina; N-metilpiperidina; 3-metilpiperidina; N-metilciclohexilamina; 3-metilpiridina; 4-metilpiridina; quinucidina; ión N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano; di-n-butilamina, neopentilamina; di-n-pentilamina; isopropilamina; t-butilamina; etilendiamina; pirrolidina y 2-imidazolidona. Ventajosamente, el agente de molde orgánico se selecciona entre hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), diisopropiletilamina (DPEA), sales de tetraetilamonio, ciclopentilamina, aminometilciclohexano, piperidina, trietilamina, dietilamina, ciclohexilamina, trietil hidroxietilamina, morfolina, dietilamina, piridina, isopropilamina di-n-propilamina, hidróxido de tetra-n-butilamonio, diisopropilamina, di-n-propilamina, n-butiletilamina, di-n-butilamina y di-n-pentilamina y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el molde es un compuesto de tetraetilamonio seleccionado entre el grupo de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), fosfato de tetraetilamonio, fluoruro de tetraetilamonio, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio. Más preferentemente, el molde es hidróxido de tetraetilamonio.

- 45 Con respecto a la fuente inorgánica reactiva de MeO₂ esencialmente insoluble en el AIT y relacionada con el silicio, ejemplos no limitantes de materiales fuente de silicio inorgánico útiles no solubles en alcoholes incluyen, sílice pirógena, aerosol, sílice pirogénica, sílice precipitada y gel de sílice.

- Con respecto a las fuentes reactivas de Al₂O₃, puede ser cualquier especie de aluminio que puede dispersarse o disolverse en una solución de síntesis acuosa. Las fuentes útiles de alúmina son una o más fuentes seleccionadas entre el grupo que consiste en lo siguiente: alúmina hidratada, organoalúmina, en particular Al(OiPr)₃, pseudoboehmita, hidróxido de aluminio, alúmina coloidal, haluros de aluminio, carboxilatos de aluminio, sulfatos de aluminio y mezclas de los mismos.

- Con respecto a las fuentes reactivas de P₂O₅, puede ser una o más fuentes seleccionadas entre el grupo que consiste en ácido fosfórico; fosfatos orgánicos, tales como fosfato de trietilo, fosfato de tetraetilamonio; aluminofosfatos y mezclas de los mismos. La fuente de fósforo también debe poder dispersarse o disolverse en una solución de síntesis de alcohol.

Estos MeAPO pueden prepararse mediante los procedimientos habituales de la tecnología de síntesis de tamices moleculares, a condición de que estén de acuerdo con las relaciones anteriormente citadas. La mezcla de reacción está en forma de un gel. Las relaciones $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ se seleccionan entre las relaciones ventajosas y preferentes anteriormente descritas y están de acuerdo con las y, z y k ventajosas y preferentes anteriormente descritas. A modo de ejemplo, para fabricar un MeAPO que tenga el y, z y k de acuerdo con la segunda realización preferente, el inventor tiene que usar las relaciones de los ingredientes de acuerdo con la segunda realización preferente del procedimiento para fabricar dicho MeAPO.

Con respecto a la etapa b), la mezcla de reacción obtenida mezclando las fuentes reactivas de alúmina, el MeO_2 , el fósforo, el agente de molde orgánico y el AIT se somete a presión autógena y a temperatura elevada. La mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura de cristalización que puede oscilar entre aproximadamente 120 °C y 250 °C, preferentemente de 130 °C a 225 °C, lo más preferentemente de 150 °C a 200 °C. El calentamiento hasta la temperatura de cristalización se lleva típicamente durante un período de tiempo que oscila entre aproximadamente 0,5 a aproximadamente 16 horas, preferentemente de aproximadamente 1 a 12 horas, lo más preferentemente de aproximadamente 2 a 9 horas. La temperatura puede aumentarse paso a paso o continuamente. sin embargo, se prefiere el calentamiento continuo. La mezcla de reacción puede mantenerse estática o agitada mediante el volteo o la agitación del vaso de reacción durante el tratamiento hidrotérmal. Preferentemente, la mezcla de reacción se revuelve o agita, lo más preferentemente, se agita. La temperatura se mantiene luego a la temperatura de cristalización durante un período de tiempo que oscila entre 2 y 200 horas. El calor y la agitación se aplican durante un período de tiempo eficaz para formar un producto cristalino. En una realización específica, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de cristalización durante un periodo de entre 16 a 96 horas.

Con respecto a la etapa c), se pueden usar los medios habituales. Típicamente, el producto de tamiz molecular cristalino se forma como una suspensión y se puede recuperar por medios convencionales, tales como por sedimentación, centrifugación o filtración.

Con respecto a la etapa d), el producto de tamiz molecular separado se lava, se recupera por sedimentación, centrifugación o filtración y se seca.

Con respecto a la etapa e), la calcinación de tamices moleculares es conocida en sí. Como resultado del procedimiento de cristalización del tamiz molecular, el tamiz molecular recuperado contiene dentro de sus poros al menos una porción del molde usado. En una realización preferente, la activación se realiza de tal manera que el molde se retira del tamiz molecular, dejando sitios catalíticos activos con los canales microporosos del tamiz molecular abiertos para el contacto con una materia prima. El procedimiento de activación se logra típicamente calcinando o calentando esencialmente el tamiz molecular que comprende el molde a una temperatura de entre 200 a 800 °C en presencia de un gas que contiene oxígeno. En algunos casos, puede ser deseable calentar el tamiz molecular en un entorno que tiene una baja concentración de oxígeno. Este tipo de procedimiento se puede usar para la eliminación parcial o completa del molde del sistema de poros intracristalino.

Además, si durante la síntesis se han usado metales alcalinos o alcalinotérreos, el tamiz molecular podría someterse a una etapa de intercambio iónico. Convencionalmente, el intercambio iónico se realiza en soluciones acuosas que usan sales de amonio o ácidos inorgánicos.

Con respecto al procedimiento de MAO en el reactor primario, típicamente, la materia prima de compuesto oxigenado se pone en contacto con el catalizador cuando el compuesto oxigenado está en fase de vapor. Como alternativa, el procedimiento puede llevarse a cabo en una fase líquida o mixta de vapor/líquido. En este procedimiento de conversión de compuestos oxigenados, las olefinas generalmente pueden producirse en un amplio intervalo de temperaturas. Un intervalo de temperatura de funcionamiento eficaz puede ser de entre aproximadamente 200 °C a 700 °C. En el extremo inferior del intervalo de temperatura, la formación de los productos de olefina deseados puede hacerse notablemente lenta. En el extremo superior del intervalo de temperatura, el procedimiento puede no formar una cantidad óptima de producto. Se prefiere una temperatura de funcionamiento de al menos 300 °C, y hasta 575 °C.

La presión también puede variar en un amplio intervalo. Las presiones preferentes están en el intervalo de aproximadamente 5 kPa a aproximadamente 5 MPa, siendo el intervalo más preferente de entre aproximadamente 50 kPa a aproximadamente 0,5 MPa. Las presiones anteriores se refieren a la presión parcial de los compuestos oxigenados y/o sus mezclas.

El procedimiento puede llevarse a cabo en cualquier sistema que use una diversidad de lechos de transporte, aunque podría usarse un sistema de lecho fijo o de lecho móvil. Ventajosamente, se usa un lecho fluidizado. Es particularmente deseable operar el procedimiento de reacción a altas velocidades espaciales. El procedimiento puede realizarse en una sola zona de reacción o en varias zonas de reacción dispuestas en serie o en paralelo. Se puede usar cualquier sistema de reactor de escala comercial convencional, por ejemplo, sistemas de lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil. Los sistemas de reactor de escala comercial pueden operarse a una velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de entre 0,1 h^{-1} a 1000 h^{-1} .

Uno o más diluyentes inertes pueden estar presentes en la materia prima, por ejemplo, en una cantidad de entre 1 a

95 por ciento molar, basado en el número total de moles de todos los componentes de alimentación y diluyente alimentados a la zona de reacción. Los diluyentes típicos incluyen, pero no están necesariamente limitados a, argón, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, agua, parafinas, alcanos (especialmente metano, etano y propano), compuestos aromáticos y mezclas de los mismos. Los diluyentes preferentes son agua y nitrógeno. El agua se puede inyectar en forma líquida o de vapor.

La materia prima de compuesto oxigenado es cualquier materia prima que contenga una molécula o cualquier sustancia química que tenga al menos un átomo de oxígeno y que pueda, en presencia del catalizador MeAPO anterior, convertirse en productos de olefina. La materia prima de compuesto oxigenado comprende al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un átomo de oxígeno, tal como alcoholes alifáticos, éteres, compuestos de carbonilo (aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, carbonatos, ésteres y similares). Los compuestos oxigenados representativos incluyen, pero no están necesariamente limitados a, alcoholes alifáticos de cadena lineal y ramificada inferior y sus equivalentes insaturados. Ejemplos de compuestos oxigenados adecuados incluyen, pero sin limitación: metanol; etanol; n-propanol; isopropanol; alcoholes C₄-C₂₀; metil etil éter; éter dimetilico; éter dietílico; éter diisopropílico; formaldehído; dimetilcarbonato; dimetil cetona; ácido acético y mezclas de los mismos. Los compuestos oxigenados representativos incluyen alcoholes alifáticos de cadena lineal o ramificada inferior y sus equivalentes insaturados. Análogamente a estos compuestos oxigenados, se pueden usar compuestos que contienen azufre o haluros. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen metil mercaptano; sulfuro de dimetilo; etil mercaptano; sulfuro de dietilo; monocloruro de etilo; monocloruro de metilo, haluros de dicloruro de metilo-alquilo, sulfuros de n-alquilo que tienen grupos n-alquilo que comprenden el intervalo de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos. Los compuestos oxigenados preferentes son metanol, éter dimetilico o una mezcla de los mismos. El compuesto oxigenado más preferente es metanol.

Con respecto al efluente del reactor primario, «olefinas ligeras» significa etileno y propileno y la «fracción pesada de hidrocarburos» se define en el presente documento como la fracción que contiene hidrocarburos que tienen un peso molecular mayor que el propano, lo que significa, hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más y se escriben como C₄⁺. Es deseable tener una conversión del 100 % del compuesto oxigenado en el reactor primario. Esta velocidad de conversión se ajusta mediante la optimización de la regeneración del catalizador. Típicamente en el efluente, y sin tener en cuenta el diluyente o el compuesto oxigenado no convertido, la composición en % en peso (el total es 100 %) en base de carbono es la siguiente:

- las olefinas oscilan entre 80 y 98,
- las parafinas (que comprenden metano) oscilan entre 2 y 20,
- los dienos oscilan entre 0,1 y 0,5 y
- los compuestos aromáticos son inferiores a 0,5.

Entre las olefinas, en una base del 100 %, las olefinas ligeras están entre 60 y 95 % para respectivamente 5 y 40 % de olefinas con 4 átomos de carbono o más. Entre las olefinas ligeras, la relación en peso propileno/etileno es superior a 1,1 y ventajosamente alrededor de 1,1-1,3.

Entre las olefinas que tienen 4 átomos de carbono o más, hay 65 a 85 % en peso de butenos. Más del 85 % en peso y ventajosamente más del 95 % de los hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más son olefinas C₄ a C₈.

Con respecto al procedimiento PCO en el segundo reactor, dicho procedimiento es conocido en sí. Ha sido descrito en los documentos EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135, EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 y EP 1363983, cuyo contenido se incorpora en la presente invención.

La fracción pesada de hidrocarburos producida en el reactor primario (MAO) se convierte en el segundo reactor, también denominado «reactor de craqueo de olefina» o PCO en el presente documento, para producir cantidades adicionales de etileno y propileno. Ventajosamente, los catalizadores encontrados para producir esta conversión comprenden un silicato cristalino de la familia MFI que puede ser una zeolita, una silicalita o cualquier otro silicato de esa familia o la familia MEL que puede ser una zeolita o cualquier otro silicato de esa familia. Ejemplos de silicatos MFI son ZSM-5 y silicalita. Un ejemplo de una zeolita MEL es ZSM-11 que es conocido en la técnica. Otros ejemplos son Boralite D y silicalite-2 descritos por la Asociación Internacional de Zeolitas (Atlas of Zeolite Structure Types, 1987, Butterworths). Los silicatos cristalinos preferentes tienen poros o canales definidos por diez anillos de oxígeno y una alta relación atómica de silicio/aluminio.

Los silicatos cristalinos son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos basados en un armazón de tetrahidrato de XO₄ unidos entre sí mediante el intercambio de iones de oxígeno, en el que X puede ser trivalente (p. ej., Al, B,...) o tetravalente (p. ej., Ge, Si,...). La estructura de cristal de un silicato cristalino se define por el orden específico en el que una red de unidades tetraédricas se unen entre sí. El tamaño de las aberturas de poro del silicato cristalino está determinado por el número de unidades tetraédricas, o, como alternativa, los átomos de oxígeno, requeridos para formar los poros y la naturaleza de los cationes que están presentes en los poros. Poseen una combinación excepcional de las siguientes propiedades: área de superficie interna alta; poros uniformes con uno o más tamaños discretos; intercambiabilidad de iones; buena estabilidad térmica y capacidad de adsorber compuestos orgánicos. Dado que los poros de estos silicatos cristalinos son de un tamaño similar a muchas moléculas orgánicas de interés

práctico, controlan la entrada y salida de reactivos y productos, lo que da como resultado una selectividad particular en reacciones catalíticas. Los silicatos cristalinos con la estructura MFI poseen un sistema de poro entrecruzado bidireccional con los siguientes diámetros de poro: un canal recto a lo largo de [010]: 0,53-0,56 nm y un canal sinusoidal a lo largo de [100]: 0,51-0,55 nm. Los silicatos cristalinos con la estructura MEL poseen un sistema de poro recto entrecruzado bidireccional con canales rectos a lo largo de [100] que tienen diámetros de poro de 0,53-0,54 nm.

El catalizador de silicato cristalino tiene propiedades estructurales y químicas y se emplea en condiciones de reacción particulares por las que el craqueo catalítico de las olefinas C_4^+ se desarrolla fácilmente. Pueden producirse diferentes vías de reacción en el catalizador. En las condiciones del procedimiento, que tiene una temperatura de entrada de alrededor de 400° a 600 °C, preferentemente de 520° a 600 °C, aún más preferentemente de 540° a 580 °C, y una presión parcial de olefina de 10 a 200 kpa, lo más preferentemente alrededor de la presión atmosférica. Puede entenderse que el craqueo catalítico de olefinas comprende un procedimiento que produce moléculas más cortas mediante la ruptura de enlace. Con una relación de silicio/aluminio tan alta en el catalizador de silicato cristalino, se puede lograr una conversión de olefina estable con un alto rendimiento de propileno en una base de olefina.

El catalizador MFI que tiene una relación atómica alta de silicio/aluminio para su uso en el segundo reactor de la presente invención se puede fabricar eliminando aluminio de un silicato cristalino disponible en el mercado. Una silicalita típica disponible en el mercado tiene una relación atómica de silicio/aluminio de alrededor de 120. El silicato cristalino MFI disponible en el mercado puede modificarse mediante un procedimiento de vaporización que reduce el aluminio tetraédrico en el armazón de silicato cristalino y convierte los átomos de aluminio en aluminio octaédrico en forma de alúmina amorfa. Aunque en la etapa de vaporización los átomos de aluminio se eliminan químicamente de la estructura del armazón del silicato cristalino para formar partículas de alúmina, esas partículas provocan una obstrucción parcial de los poros o canales en el armazón. Esto inhibe los procedimientos de craqueo olefínico de la presente invención. Por consiguiente, después de la etapa de vaporización, el silicato cristalino se somete a una etapa de extracción en la que se elimina alúmina amorfa de los poros y el volumen de microporos, se recupera, al menos parcialmente. La eliminación física, mediante una etapa de lixiviación de la alúmina amorfa de los poros mediante la formación de un complejo de aluminio soluble en agua produce el efecto global de la desaluminación del silicato cristalino MFI. De este modo, eliminando el aluminio del armazón de silicato cristalino MFI y luego eliminando la alúmina formada a partir de los poros, el procedimiento tiene como objetivo lograr una desaluminación sustancialmente homogénea a lo largo de todas las superficies de poro del catalizador. Esto reduce la acidez del catalizador y por lo tanto reduce la aparición de reacciones de transferencia de hidrógeno en el procedimiento de craqueo. La reducción de la acidez se produce idealmente de manera sustancialmente homogénea a través de los poros definidos en el armazón de silicato cristalino. Esto se debe a que en el procedimiento de craqueo de olefinas, las especies de hidrocarburos pueden entrar profundamente en los poros. Por consiguiente, la reducción de la acidez y, por tanto, la reducción en las reacciones de transferencia de hidrógeno que reducirían la estabilidad del catalizador de MFI se persiguen a lo largo de toda la estructura de poro en el armazón. La relación armazón silicio/aluminio puede aumentarse mediante este procedimiento a un valor de al menos aproximadamente 180, preferentemente de aproximadamente 180 a 1000, más preferentemente al menos 200, aún más preferentemente al menos 300 y lo más preferentemente alrededor de 480.

El catalizador de silicato cristalino MEL o MFI puede mezclarse con un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico, y conformarse a una forma deseada, p. ej., microgránulos extruidos. El aglutinante se selecciona de forma que sea resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en el procedimiento de fabricación del catalizador y en el procedimiento de craqueo catalítico posterior para las olefinas. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado entre arcillas, sílice, óxidos metálicos tales como ZrO_2 y/o metales o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. El aglutinante está preferentemente sin alúmina, aunque puede usarse aluminio en determinados compuestos químicos como en $AlPO_4$ ya que estos últimos son bastante inertes y no de naturaleza ácida. Si el aglutinante que se usa conjuntamente con el silicato cristalino es catalíticamente activo por sí mismo, esto puede modificar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Los materiales inactivos para el aglutinante pueden servir adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión, de modo que los productos se puedan obtener económica y ordenadamente sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que en el uso comercial, es deseable evitar que el catalizador se descomponga en materiales similares a polvo. Dichos aglutinantes de arcilla o de óxido se han empleado normalmente solo con el fin de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador. Un aglutinante particularmente preferente para el catalizador de la presente invención comprende sílice o $AlPO_4$.

Las proporciones relativas del material de silicato cristalino finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglutinante pueden variar ampliamente. Típicamente, el contenido de aglutinante oscila entre 5 a 95% en peso, más típicamente del 20 al 50 % en peso, basado en el peso del catalizador compuesto. Dicha mezcla de silicato cristalino y aglutinante de óxido inorgánico se denomina silicato cristalino formulado.

Al mezclar el catalizador con un aglutinante, el catalizador puede formularse en microgránulos, esferas, extruirse en otras formas o formarse en un polvo secado por pulverización. En el procedimiento de craqueo catalítico del segundo reactor, las condiciones del procedimiento se seleccionan con el fin de proporcionar una alta selectividad

hacia el propileno o el etileno, según se desee, una conversión de olefina estable a lo largo del tiempo, y una distribución estable del producto olefínico en el efluente. Dichos objetivos se ven favorecidos por el uso de una baja densidad de ácido en el catalizador (es decir, una alta relación atómica Si/Al) conjuntamente con una baja presión, una alta temperatura de entrada y un corto tiempo de contacto y todos los parámetros del procedimiento están interrelacionados y proporcionan un efecto acumulativo global. Las condiciones del procedimiento se seleccionan para desfavorecer las reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de parafinas, compuestos aromáticos y precursores de coque. Las condiciones de funcionamiento emplean por tanto una alta velocidad espacial, una baja presión y una alta temperatura de reacción. La VEHL oscila entre 5 y 30 h⁻¹, preferentemente de 10 a 30 h⁻¹. La presión parcial de olefina oscila entre 10 y 200 kpa, preferentemente de 50 a 150 kpa (presiones absolutas a las que se hace referencia en el presente documento). Una presión parcial de olefina particularmente preferente es la presión atmosférica (es decir, 100 kpa). La materia prima de fracción pesada de hidrocarburos se alimenta preferentemente a una presión de entrada total suficiente para transportar las materias primas a través del reactor. Dicha materia prima puede alimentarse sin diluir o diluirse en un gas inerte, p. ej., nitrógeno o vapor. Preferentemente, la presión absoluta total en el segundo reactor oscila entre 50 y 1000 kpa. El uso de una baja presión parcial de olefina, por ejemplo, la presión atmosférica, tiende a reducir la incidencia de reacciones de transferencia de hidrógeno en el procedimiento de craqueo, que a su vez reduce el potencial de formación de coque que tiende a reducir la estabilidad del catalizador. El craqueo de las olefinas se realiza preferentemente a una temperatura de entrada de la materia prima de entre 400° a 650 °C, más preferentemente de 450° a 600 °C, aún más preferentemente de 540 °C a 590 °C, típicamente alrededor de 560° a 585 °C.

Con el fin de maximizar la cantidad de etileno y propileno y para minimizar la producción de metano, compuestos aromáticos y coque, se desea minimizar la presencia de diolefinas en la alimentación. La conversión de diolefina a hidrocarburos monoolefínicos puede realizarse con un procedimiento convencional de hidrogenación selectiva tal como se desvela en la patente de EE.UU. N.º 4.695.560 incorporada por referencia en el presente documento.

El segundo reactor puede ser un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho fluido típico es uno del tipo FCC usado para el craqueo catalítico en lecho fluidizado en la refinería de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es del tipo de reformado catalítico continuo. Tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento puede realizarse de forma continua usando un par de reactores «oscilantes» paralelos. El procedimiento de craqueo de fracciones pesadas de hidrocarburos es endotérmico; por lo tanto, el reactor debe adaptarse para suministrar calor según sea necesario para mantener una temperatura de reacción adecuada. La regeneración en línea o periódica del catalizador puede proporcionarse mediante cualquier medio adecuado conocido en la técnica.

Se ha encontrado que los diversos catalizadores preferentes del segundo reactor muestran una alta estabilidad, en particular que pueden proporcionar un rendimiento de propileno estable durante varios días, p. ej., hasta diez días. Esto permite que el procedimiento de craqueo de olefinas se realice de forma continua en dos reactores «oscilantes» paralelos, en los que cuando un reactor está operando, el otro reactor experimenta regeneración del catalizador. El catalizador puede regenerarse varias veces.

El segundo efluente del reactor comprende metano, olefinas ligeras e hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más. Ventajosamente, dicho segundo efluente del reactor se envía a un fraccionador y las olefinas ligeras se recuperan. Ventajosamente, los hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más se reciclan en la entrada del segundo reactor, opcionalmente mezclados con el hidrocarburo pesado recuperado del efluente del primer reactor. Ventajosamente, antes de reciclar dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más en la entrada del segundo reactor, dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más se envían a un segundo fraccionador para purgar los materiales pesados. En una realización preferente, las olefinas ligeras recuperadas del efluente del primer reactor y las olefinas ligeras recuperadas del fraccionador que sigue al segundo reactor se tratan en una sección de recuperación común.

Opcionalmente, con el fin de ajustar la relación de propileno a etileno del complejo completo, el etileno en su totalidad o en parte puede reciclarse sobre el segundo reactor y ventajosamente convertirse en más propileno. Este etileno puede provenir de la sección de fraccionamiento del primer reactor o del segundo reactor.

Opcionalmente, el etileno en su totalidad o en parte que procede del primer o del segundo reactor se puede reciclar sobre el primer reactor en el que se combina con metanol para formar más propileno. Estas formas de operación permiten responder con el mismo equipo y catalizador para comercializar la demanda de propileno a etileno.

Con respecto a otra realización de la invención, dicha realización se refiere a un procedimiento para fabricar olefinas ligeras a partir de una materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre, que comprende:

poner en contacto dicha materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o contiene azufre en un reactor primario con un catalizador fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO), en el que Me es silicio, en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de la materia prima para formar un primer efluente del reactor que comprende olefinas ligeras y una fracción pesada de hidrocarburos; separar dichas olefinas ligeras de dicha fracción pesada de hidrocarburos;

ES 2 654 525 T3

poner en contacto dicha fracción pesada de hidrocarburos en un segundo reactor en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de dicha fracción pesada de hidrocarburos en olefinas ligeras;

en el que dicho MeAPO ha sido preparado mediante un procedimiento que comprende:

- 5 a) formar una mezcla de reacción que contiene un agente que influye en la textura (AIT), en la que el agente que influye en la textura (AIT) se selecciona entre 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, metanol, etanol, propanol, butanol, glicerol o etilenglicol, un agente de molde orgánico (MOLD), al menos una fuente inorgánica reactiva de MeO_2 esencialmente insoluble en el AIT, fuentes reactivas de Al_2O_3 y P_2O_5 ,
- 10 b) cristalizar la mezcla de reacción anterior así formada hasta que se formen los cristales del metaloaluminofosfato,
- c) recuperar un producto de reacción sólido,
- d) lavarlo con agua para eliminar el AIT y
- e) calcinarlo para eliminar el molde orgánico.

En una realización habitual, dicha mezcla de reacción tiene una composición expresada en términos de relaciones de óxido molares de:

- 15 $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3-5$, más deseable $0,5-2$
 $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,005-2,0$, más deseable $0,022-0,8$
 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2$, más deseable $0,8-1,2$
 $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3-30$, más deseable $6-20$

En una realización ventajosa, $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2$; $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,022-0,8$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20$.

- 20 En una primera realización preferente, $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2$; $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,022-0,7$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20$.

En una segunda realización preferente, $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7-2$; $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05-0,7$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20$.

- 25 En una tercera realización preferente, $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7-2$; $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05-0,6$; $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20$.

Los tamices moleculares de metaloaluminofosfato (MeAPO) fabricados con el procedimiento anterior tienen una morfología cristalina laminar.

- 30 En una realización habitual, los tamices moleculares de metaloaluminofosfato (MeAPO) fabricados con el procedimiento anterior tienen una morfología cristalina laminar que tiene una composición química empírica anhidra, después de la síntesis y la calcinación, expresada por la fórmula $\text{H}_x\text{Me}_y\text{Al}_z\text{P}_k\text{O}_2$ en la que,

$$y+z+k=1$$

$$x \leq y$$

- 35 y tiene un valor que oscila entre 0,0008 y 0,4 y más deseable de 0,005 a 0,18
z tiene un valor que oscila entre 0,25 y 0,67 y más deseable de 0,38 a 0,55
k tiene un valor que oscila entre 0,2 y 0,67 y más deseable de 0,36 a 0,54 teniendo predominantemente dicho tamiz molecular una morfología de cristal de placa.

Los valores de y, z y k en la realización habitual se obtienen mediante las relaciones de los ingredientes descritos en el procedimiento de realización habitual descrito anteriormente.

En una realización ventajosa, y tiene un valor que oscila entre 0,005 y 0,18, z tiene un valor que oscila entre 0,38 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,36 y 0,54.

- 40 En una primera realización preferente, y tiene un valor que oscila entre 0,005 y 0,16, z tiene un valor que oscila entre 0,39 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,37 y 0,54.

En una segunda realización preferente, y tiene un valor que oscila entre 0,011 y 0,16, z tiene un valor que oscila entre 0,39 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,37 y 0,54.

- 45 En una tercera realización preferente, y tiene un valor que oscila entre 0,011 y 0,14, z tiene un valor que oscila entre 0,40 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,38 y 0,54.

Los valores de y, z y k en las realizaciones ventajosas, primera, segunda y tercera descritas anteriormente se obtienen usando las relaciones de ingredientes descritas respectivamente en las realizaciones, primera, segunda y tercera ventajosas del procedimiento descrito anteriormente.

En una realización ventajosa, el MeAPO fabricado mediante el procedimiento anterior tiene esencialmente una estructura CHA o AEI o una mezcla de los mismos. Preferentemente, tienen esencialmente la estructura SAPO 18 o SAPO 34 o una mezcla de los mismos.

5 Todas las condiciones ya citadas anteriormente relacionadas con la síntesis del MeAPO, los detalles del reactor primario, las condiciones de funcionamiento de dicho reactor primario, los detalles del segundo reactor, las condiciones de funcionamiento de dicho segundo reactor, etc. se aplican a dicha otra realización de la invención.

10 La Fig 9 ilustra una realización específica de la invención. El efluente del reactor primario se pasa a un fraccionador 11. El producto de cabeza, una fracción C1-C3 que incluye las olefinas ligeras se envía a través de la línea 2 a una sección de recuperación común (no mostrada). Los productos de cola (la fracción pesada de hidrocarburos) se envían a través de la línea 3 al segundo reactor (reactor PCO). El efluente del segundo reactor (reactor PCO) se envía a través de la línea 10 a un fraccionador 8. El producto de cabeza, una fracción C1-C3 que incluye las olefinas ligeras, se envía a través de la línea 9 a una sección de recuperación común (no mostrada). Los productos de cola, hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más, se envían a un fraccionador 5. El producto de cabeza, hidrocarburos, que tienen de 4 a sustancialmente 5 átomos de carbono, se reciclan a través de la línea 4 en la entrada del segundo reactor. Los productos de cola, hidrocarburos que tienen sustancialmente 6 átomos de carbono o más, se purgan a través de la línea 6.

20 El procedimiento para fabricar los productos de olefina a partir de una materia prima de compuesto oxigenado puede incluir la etapa adicional de fabricar la materia prima de compuesto oxigenado a partir de hidrocarburos tales como aceite, carbón, arena de alquitrán, esquisto, biomasa y gas natural. Los procedimientos de fabricación de materias primas de compuestos oxigenados son conocidos en la técnica. Estos procedimientos incluyen la fermentación a alcohol o éter, la fabricación de gas de síntesis, y luego la conversión del gas de síntesis en alcohol o éter. El gas de síntesis puede producirse por procedimientos conocidos tales como reformado con vapor, reformado autotérmico y oxidación parcial en el caso de materias primas gaseosas o por reformado o gasificación usando oxígeno y vapor en el caso de materias primas sólidas (carbón, residuos orgánicos) o líquidas. Metanol, metilsulfuro y metilhaluros pueden producirse por oxidación de metano con la ayuda de dióxígeno, azufre o haluros en el correspondiente compuesto orgánico que contiene oxígeno, que contienen halogenuro o que contiene azufre.

Un experto en la técnica también apreciará que los productos de olefina fabricados mediante la reacción de conversión de compuesto oxigenado a olefina usando el tamiz molecular de la presente invención se pueden polimerizar para formar poliolefinas, particularmente polietilenos y polipropilenos.

30 [Ejemplos]

En los siguientes ejemplos:

- 35 **EG** significa etilenglicol,
- Eta** significa etanol,
- MeOH** significa metanol,
- DRX** significa difracción de rayos X,
- MEB** significa microscopía electrónica de barrido,
- Aerosil 200®** es una sílice pirógena suministrada por Degussa.

Ejemplos 1-3

40 Se preparó una mezcla de reacción de AIT, ácido fosfórico (85 % en agua) y solución de TEOAH (40 % en agua) en un vaso de teflón. En esta solución, se añadió la cantidad correspondiente de fuente de Al y fuente de Si, respectivamente. Esta suspensión se mezcló hasta que estuvo homogénea durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación el vaso de teflón se puso en autoclave inoxidable. Esta autoclave se mantuvo a temperatura. Después de enfriar a temperatura ambiente, se tomó una muestra, se lavó y se secó. La separación del sólido de la fase líquida después de la síntesis se realizó por centrifugación. El sólido separado se secó a 110 °C durante una noche y se calcinó en flujo de aire a 600 °C durante 10 h. Las proporciones y las condiciones de funcionamiento se encuentran en la siguiente tabla. Este procedimiento se aplicó para todos los ejemplos.

Ejemplos 1-3

Ejemplo	1	2
composición molar	1 TEOAH/0,1 SiO ₂ /1	P ₂ O ₅ /1 Al ₂ O ₃ /12 AIT
TEAOH (35 % en agua), g	7,01	7,04
98 % isopropóxido de Al, g	6,95	6,94
AIT, g	12,41 EG	9,22 Eta
Aerosil 200, g	0,10	0,11
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	3,84	3,96
Condiciones	160 °C, 3 días	
DRX	SAPO-18	SAPO-18

(continuación)

Ejemplo	1	2
MEB	Laminar Fig. 1	Laminar

Ejemplo	3
composición molar	1 TEAOH/0,1 SiO ₂ /0,9 P ₂ O ₅ /0,9 Al ₂ O ₃ /12 AIT
TEAOH (40 % en agua), g	28,03
98 % isopropóxido de Al, g	27,82
AIT, g	27,81/MeOH
Aerosil 200, g	0,50
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	15,80
Condiciones	160 °C, 3 días
DRX	SAPO-18
MEB	Laminar

Ejemplos 4-6

Ejemplo	4
composición molar	1 TEAOH/0,3 SiO ₂ /1 P ₂ O ₅ /1 Al ₂ O ₃ /12 AIT
TEAOH (35 % en agua), g	28,00
98 % isopropóxido de Al, g	27,80
AIT, g	50,15 EG
Aerosil 200 g	1,34
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	15,30
Condiciones	3 días, 160 °C
DRX	SAPO-18
MEB	Laminar

Ejemplo	5	6
composición molar	1 TEAOH/0,3 SiO ₂ /0,9 P ₂ O ₅ /0,9 Al ₂ O ₃ /12 AIT	
TEAOH (40 % en agua), g	28,03	28,03
98 % isopropóxido de Al, g	27,82	27,82
AIT, g	39,99 Eta	27,81/MeOH
Aerosil 200 g	1,50	1,50
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	15,80	15,80
Condiciones	3 días, 160 °C	
DRX	SAPO-18	SAPO-34
MEB	Laminar	Laminar

5 Ejemplos 7-8

Ejemplo	7
composición molar	1 TEAOH/0,6 SiO ₂ /1 P ₂ O ₅ /1 Al ₂ O ₃ /12 AIT
TEAOH (35 % en agua), g	28,10
98 % isopropóxido de Al, g	27,80
AIT, g	50,08 EG
Aerosil 200, g	2,50
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	15,30
Condiciones	3 días, 160 °C
DRX	SAPO-18

(continuación)

Ejemplo	7
MEB	Laminar

Ejemplo	8
composición molar	1 TEAOH/0,6 SiO ₂ /0,9 P ₂ O ₅ /0,9 Al ₂ O ₃ /12 AIT
TEAOH (40 % en agua), g	28,03
98 % isopropóxido de Al, g	27,82
AIT, g	39,99 Eta
Aerosil 200, g	3,06
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	15,80
Condiciones	3 días, 160 °C
DRX	SAPO-34
MEB	Laminar Fig. 2

Ejemplo 9

Síntesis a mayor temperatura

Ejemplo	9
composición molar	1 TEAOH/0,3 SiO ₂ /1 P ₂ O ₅ /1 Al ₂ O ₃ /12 AIT
TEAOH (35 % en agua), g	28,10
98 % isopropóxido de Al, g	27,80
AIT, g	50,08 EG
Aerosil 200 g	1,34
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	15,50
Condiciones	3 días, 190°C
DRX	SAPO-18
MEB	Laminar

5 Ejemplos 10-11

Cantidad reducida de AIT

Ejemplo	10	11
composición molar	1 TEAOH/0,1 SiO ₂ /1 P ₂ O ₅ /1 Al ₂ O ₃ /6 AIT	
TEAOH (35 % en agua), g	14,02	11,06
98 % isopropóxido de Al, g	13,89	10,91
AIT, g	12,54 EG	7,25 Eta
Aerosil 200, g	0,20	0,16
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	7,69	6,12
DRX	SAPO-18	SAPO-18
MEB	Laminar	Laminar

Ejemplo 12

Síntesis con una cantidad reducida de molde

Ejemplo	12
Composición molar de gel	0,7/TEAOH/0,1SiO ₂ /1Al ₂ O ₃ /15EG/1P ₂ O ₅
TEAOH (35 % en agua), g	9,81
98 % isopropóxido de Al, g	13,89

(continuación)

Ejemplo	12
AIT, g	31,35 EG
Aerosil 200, g	0,20
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	7,69
Condiciones	160 °C, 4 días
DRX	SAPO-18
MEB	Laminar

Ejemplo 13

Síntesis con mayor cantidad de molde en presencia de EG

Ejemplo	13
composición molar	2TEAOH/0,1SiO ₂ /1Al ₂ O ₃ /1P ₂ O ₅ /6EG
TEAOH (35 % en agua), g	28,00
98 % isopropóxido de Al, g	13,90
AIT, g	12,54 EG
Aerosil 200, g	0,20
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	7,69
Condiciones	160 °C, 4 días
DRX	SAPO-18
MEB	Laminar Fig. 3

Ejemplo 14

5 Síntesis con menor contenido de Si

Ejemplo	14
composición molar	1TEAOH/0,05 SiO ₂ /1Al ₂ O ₃ /1P ₂ O ₅ /12EG
TEAOH (35 % en agua), g	14,00
98 % isopropóxido de Al, g	13,90
AIT, g	25,08 EG
Aerosil 200, g	0,10
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	7,7
Condiciones	160 °C, 4 días
DRX	SAPO-18
MEB	Laminar

Ejemplo comparativo I

Lo esencial de esta receta: la fuente de Si debe ser soluble en alcohol. En la presente invención, todas las fuentes de Si no son solubles en AIT.

10 Síntesis de SAPOs en presencia de alcohol con una fuente orgánica de Si de acuerdo con el protocolo US 6 540 970:

Ejemplo	ejemplo comparativo I
Receta	US 6 540 970 B1
composición molar	2TEAOH/0,1SiO ₂ /1Al ₂ O ₃ /1P ₂ O ₅ /50 H ₂ O/8 Eth
H ₂ O, g	19,90
TEAOH (35 % en agua), g	60,00
Fuente de Al (catapal B), G una alúmina hidratada	10,04
Etanol, g	26,28
fuentes de Si TEOS, g	1,52
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	16,44
Condiciones	195 °C, 1 día
DRX	SAPO-34/18

(continuación)

Ejemplo	ejemplo comparativo I
MEB	Cristal cúbico Fig. 4

La morfología de las muestras sintetizadas de acuerdo con esta receta es diferente de la laminar. De hecho, se ha descrito una morfología esférica muy particular en la presente patente para la muestra SAPO-34. Los cristallitos tienen un ancho, en su dimensión más grande, de entre aproximadamente 0,5 μm a aproximadamente 30 μm .

5 La reproducción del ejemplo para la síntesis de SAPO-18 condujo a materiales con cristales cúbicos.

Ejemplo comparativo II

Síntesis de SAPO-18 (receta de Chen)

- Síntesis verificadas de materiales zeolíticos, H. Robson, Elsevier, pág.81,

- Catalysis Letters 28 (1994) 241-248

10 - J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1994, 603-604

- J. Phys. Chem. 1994, 98, 10216-10224

Ejemplo	Ejemplo comparativo II
composición molar	0,4SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 0,9P ₂ O ₅ : 50H ₂ O: 1,9 DPEA
H ₂ O, g	66,92
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	16,73
Fuente de Al (catapal B), g una alúmina hidratada	11,35
Aerosil 200, g	1,96
DPEA, g	20,00
Condiciones:	160 °C, 7 días
DRX	SAPO-18
MEB	cubos Fig. 5

Ejemplo comparativo III

Síntesis de SAPO de acuerdo con la receta US 6 334 994 con alto y bajo contenido de Si.

Ejemplo	Ejemplo comparativo IIIa	Ejemplo comparativo IIIb
Referencia de receta	US 6 334 994	Microporous Mesoporous 1999, 29, 159
composición molar	0,075 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /0,98 P ₂ O ₅ /2 TEAOH	0,3 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /0,98 P ₂ O ₅ /2 TEAOH
H ₂ O, g	18,06	36,08
98 % isopropóxido de Al, g	13,80	27,23
H ₃ PO ₄ (85 % en agua), g	7,52	15,17
HCl, g	0,12	0,20
Ludox AS 40 (40 % de sílice), g	0,54	4,00
TEAOH (35 % en agua), g	28,20	56,08
DRX	SAPO-18	SAPO-34
MEB	cubos laminados Fig. 6	cubos Fig. 7

Ejemplo comparativo IV (US 6 953 767 B2)

15 Los inventores en la receta US 6953767B2 describieron una síntesis de la estructura de fase mixta de SAPO. La relación de fase 18/34 se ajustó cambiando la velocidad de giro de la autoclave durante la síntesis.

Los resultados mostraron que la composición de la fase es reproducible pero la morfología no era laminar.

Ejemplo	Ejemplo comparativo IV igual que el ejemplo 1 de la receta US 6 953 767 B2
composición molar	0,15 SiO ₂ /1Al ₂ O ₃ /1 P ₂ O ₅ /1TEAOH/35 H ₂ O
Condiciones	175 °C, 8 h
velocidad de rotación, rpm	60
H ₂ O, g	32,13
Alúmina (Condea plural SB), g	19,85
H ₃ PO ₄ , (85% en agua), g	33,55
Ludox AS 40 (40 % de sílice), g	3,32
TEAOH (35 % en agua), g	61,40
Peso TOTAL, g	150,25
DRX	AEI/CHA~0,2
MEB	cubos laminados Fig. 8

Ejemplo 15

Se realizaron ensayos de catalizador en muestras de 2 g de catalizador con una alimentación de metanol puro a 450 °C, presión de 50 kpa y VEHP=1,6 h⁻¹, en un reactor de lecho fijo, de acero inoxidable de flujo descendente. Los polvos de catalizador se prensaron en obleas y se aplastaron en 35-45 partículas de malla. Antes de la operación catalítica, todos los catalizadores se calentaron en flujo de N₂ (5 NI/h) hasta la temperatura de reacción. El análisis de los productos se ha realizado en línea mediante un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar. Los rendimientos catalíticos de los tamices moleculares MeAPO se compararon al 100 % de la conversión de metanol y al máximo de actividad del catalizador justo antes de la aparición de DME en el efluente.

- 5
- 10 La materia prima que contiene olefinas C4+ sustancialmente no cíclicas (la fracción pesada de hidrocarburos) se sometió a craqueo catalítico (el segundo reactor) en presencia de un catalizador de aluminosilicato en un reactor de lecho fijo a 575 °C, VEHL= 10 h⁻¹, P=150 kpa. Este catalizador comprende una silicalita disponible en el mercado que se había sometido a un tratamiento de desaluminación mediante la combinación de tratamiento con vapor con ácido para proporcionar una relación Si/Al~250. Un procedimiento detallado de la preparación del catalizador se describe en la receta EP1194502 B1 anteriormente citada.
- 15 El rendimiento de PCO se ha simulado usando un modelo matemático que emplea factores de conversión deducidos de numerosos ensayos de diferentes materias primas. Basándose en la composición de la corriente que va al reactor PCO y en las purgas requeridas, se recicla una corriente óptima de C4 y materiales más pesados alrededor del reactor PCO. Las líneas en «olefinas C4+ no cíclicas alimentan el PCO» muestran el caudal de hidrocarburo pesado enviado al PCO (el segundo reactor). Las líneas en «AMO + PCO» muestran el etileno y el propileno producidos mediante la combinación del reactor primario (MAO) y el segundo reactor (PCO).
- 20

Los resultados se encuentran en la Tabla 1 a continuación. Los valores en la Tabla 1 son el porcentaje en peso en base de carbono.

Tabla 1

	SAPO-18	SAPO-18	SAPO-18	SAPO-18	SAPO-34/18	SAPO-18
Morfología	laminillas	laminillas	laminillas	laminillas	cúbico	cúbico
	EJ 1	EJ 5	EJ 10	EJ 14	Ej. comp I	Ej. comp II
Metano en el efluente MAO	2,8	1,7	2,9	2,8	4,7	4,9
Parafinas incluida la C1 anterior	8,7	3,6	5,4	8,2	10,1	9,3
Olefinas	90,7	95,9	94,2	91,0	85,4	85,9
Dienos	0,4	0,2	0,4	0,2	3,8	4,2
Compuestos aromáticos	0,1	0,3	0,1	0,5	0,7	0,6
Pureza de las C2	99	99	99	98	95	97
Pureza de las C3	99	99	99	99	97	97
C3/C2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,0	1,0
C2+C3	70,4	72,7	74,3	73,2	73,2	70,8
etileno en el efluente MAO	32,1	33,5	34,1	31,7	36,0	35,1
propileno en el efluente MAO	38,3	39,2	40,2	41,5	37,3	35,7
olefinas C4+ no cíclicas alimentan el PCO						
olefinas C4	14,2	15,1	14,1	9,6	7,4	8,3
olefinas C5	4,0	4,7	3,7	3,1	2,5	4,1
olefinas C6	1,6	2,4	1,6	0,9	1,7	2,0
olefinas C7	0,3	0,6	0,3	0,2	0,4	0,4
olefinas C8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ de olefinas enviadas a PCO	20,1	22,8	19,7	13,8	12,0	14,8
MAO+PCO						
etileno	35,1	36,9	37,0	33,8	37,8	37,3
propileno	50,1	52,6	51,8	49,6	44,3	44,3
C3/C2	1,4	1,4	1,3	1,4	1,2	1,2
C2+C3	85,2	89,5	82,3	78,8	82,0	81,7

Ejemplo 16

- 25 Se realizaron ensayos de catalizador en muestras de 2 g de catalizador con una alimentación de metanol/H₂O:70/30 a 450 °C, presión de 20 kpa, y VEHP=2,9 h⁻¹, en un reactor de lecho fijo, de acero inoxidable de flujo descendente. Los polvos de catalizador se prensaron en obleas y se aplastaron en 35-45 partículas de malla. Antes de la operación catalítica, todos los catalizadores se calentaron en flujo de N₂ (5 NI/h) hasta la temperatura de reacción. El análisis de los productos se ha realizado en línea mediante un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar. Los rendimientos catalíticos de los tamices moleculares SAPO se compararon al 100 % de la conversión de
- 30

metanol y al máximo de actividad del catalizador justo antes de la aparición de DME en el efluente.

5 La materia prima que contiene olefinas C4 y C5 (la fracción pesada de hidrocarburos) se sometió a craqueo catalítico (el segundo reactor) en presencia de un catalizador de aluminosilicato en un reactor de lecho fijo de planta piloto a 575 °C, VEHL= 10 h⁻¹, P=150 kpa. Este catalizador comprende una silicalita disponible en el mercado que se
 10 había sometido a un tratamiento de desaluminación mediante la combinación de tratamiento con vapor con ácido para proporcionar una relación Si/Al~250. Un procedimiento detallado de la preparación del catalizador se describe en la receta EP1194502 B1 anteriormente citada. El rendimiento de PCO se ha simulado usando un modelo matemático que emplea factores de conversión deducidos de numerosos ensayos de diferentes materias primas. Basándose en la composición de la corriente que va al reactor PCO y en las purgas requeridas, se recicla una
 corriente óptima de C4 y materiales más pesados alrededor del reactor PCO. Las líneas en «olefinas C4+ no cíclicas alimentan el PCO» muestran el caudal de hidrocarburo pesado enviado al PCO (el segundo reactor). Las líneas en «AMO + PCO» muestran el etileno y el propileno producidos mediante la combinación del reactor primario (MAO) y el segundo reactor (PCO).

15 Los resultados se encuentran en la Tabla 1 a continuación. Los valores en la Tabla 2 son el porcentaje en peso en base de carbono.

Tabla 2

	SAPO-18	SAPO-34
Morfología	laminillas	Cubos laminados
	Ej. 12	Ej. comp IIIa
Metano en el efluente MAO	2,0	2,5
Pureza de las C2	100	100
Pureza de las C3	100	98
C3/C2	1,2	1,0
C2+C3	78,0	80,0
etileno en el efluente MAO	36,0	41,0
propileno en el efluente MAO	42,0	39,0
Olefinas C4-C5 no cíclicas del efluente de MAO alimentan el PCO		
olefinas C4	15,0	12,5
olefinas C5	4,0	3,0
Σ de olefinas enviadas a PCO	19,0	15,5
MAO+PCO		
etileno	38,8	43,3
propileno	53,1	48,1
C3/C2	1,4	1,1
C2+C3	91,9	91,4

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de olefinas ligeras a partir de una materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre, que comprende:

5 poner en contacto dicha materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre en un reactor primario con un catalizador fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO) con morfología de cristal laminar, en el que Me es silicio, en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de la materia prima para formar un primer efluente del reactor que comprende olefinas ligeras y una fracción pesada de hidrocarburos;

10 separar dichas olefinas ligeras de dicha fracción pesada de hidrocarburos; poner en contacto dicha fracción pesada de hidrocarburos en un segundo reactor en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de dicha fracción pesada de hidrocarburos en olefinas ligeras;

en el que dicho MeAPO tiene una composición química empírica anhidra, después de la síntesis y la calcinación, expresada por la fórmula $H_xMe_yAl_zP_kO_2$ en la que,

$$y+z+k=1$$

$$x \leq y$$

15 y tiene un valor que oscila entre 0,0008 y 0,4
z tiene un valor que oscila entre 0,25 y 0,67
k tiene un valor que oscila entre 0,2 y 0,67

mayor que el 50 % de dicho tamiz molecular que tiene una morfología de cristal de placa en la que el ancho (A) y el espesor (E) son tales que: A/E es ≥ 10 .

20 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que y tiene un valor de 0,005 a 0,18.

3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que z tiene un valor de 0,38 a 0,55.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que k tiene un valor de 0,36 a 0,54.

25 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores en el que y tiene un valor que oscila entre 0,005 y 0,18, z tiene un valor que oscila entre 0,38 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,36 y 0,54.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que y tiene un valor que oscila entre 0,005 y 0,16, z tiene un valor que oscila entre 0,39 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,37 y 0,54.

30 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que y tiene un valor que oscila entre 0,011 y 0,16, z tiene un valor que oscila entre 0,39 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,37 y 0,54.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que y tiene un valor que oscila entre 0,011 y 0,14, z tiene un valor que oscila entre 0,40 y 0,55 y k tiene un valor que oscila entre 0,38 y 0,54.

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que E es $\leq 0,15 \mu\text{m}$.

10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 en el que E es $\leq 0,10 \mu\text{m}$.

35 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 en el que E es $\leq 0,08 \mu\text{m}$.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que E oscila entre 0,01 y 0,07 μm .

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 en el que E oscila entre 0,01 y 0,04 μm .

14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que A/E oscila entre 10 y 100.

40 15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que más del 80 % en peso del MeAPO tiene una estructura CHA o AEI o una mezcla de los mismos.

16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que más del 80 % en peso del MeAPO tiene una estructura SAPO 18 o SAPO 34 o una mezcla de los mismos.

45 17. Un procedimiento de fabricación de olefinas ligeras a partir de una materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre, que comprende:

preparar un catalizador fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO), en el que Me es silicio, mediante un procedimiento que comprende:

- 5 a) formar una mezcla de reacción que contiene un agente que influye en la textura (AIT), en la que el agente que influye en la textura (AIT) se selecciona entre 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, metanol, etanol, propanol, butanol, glicerol o etilenglicol, un agente de molde orgánico (MOLD), al menos una fuente inorgánica reactiva de MeO_2 esencialmente insoluble en el AIT, fuentes reactivas de Al_2O_3 y P_2O_5 ,
- 10 b) cristalizar la mezcla de reacción anterior así formada hasta que se formen los cristales del metaloaluminofosfato,
- c) recuperar un producto de reacción sólido,
- d) lavarlo con agua para eliminar el AIT y
- e) calcinarlo para eliminar el molde orgánico,

en el que dicha mezcla de reacción tiene una composición expresada en términos de relaciones de óxido molares de:

- 15 $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3-5,$
 $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,005-2,0,$
 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2,$
 $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20,$ seguido de

- 20 poner en contacto dicha materia prima orgánica que contiene oxígeno, que contiene halógeno o que contiene azufre en un reactor primario con dicho catalizador fabricado con un tamiz molecular de metaloaluminofosfato (MeAPO) en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de la materia prima para formar un primer efluente del reactor que comprende olefinas ligeras y una fracción pesada de hidrocarburos;
 separar dichas olefinas ligeras de dicha fracción pesada de hidrocarburos;
 poner en contacto dicha fracción pesada de hidrocarburos en un segundo reactor en condiciones eficaces para convertir al menos una porción de dicha fracción pesada de hidrocarburos en olefinas ligeras.

25 18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que la relación $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2.$

19. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18 en el que la relación $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,022-0,8.$

20. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19 en el que la relación $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2.$

30 21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 en el que $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2;$ $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,022-0,8;$ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20.$

22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 en el que $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-2;$ $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,022-0,7;$ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20.$

35 23. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22 en el que $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7-2;$ $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05-0,7;$ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20.$

24. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23 en el que $\text{MOLD}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,7-2;$ $\text{MeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05-0,6;$ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,8-1,2$ y $\text{AIT}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-20.$

25. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24 en el que más del 80 % en peso del MeAPO tiene una estructura CHA o AEI o una mezcla de los mismos.

40 26. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 25 en el que más del 80 % en peso del MeAPO tiene una estructura SAPO 18 o SAPO 34 o una mezcla de los mismos.

27. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los compuestos oxigenados (que contienen oxígeno) son metanol, éter dimetílico o una mezcla de los mismos.

45 28. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador del segundo reactor comprende un silicato cristalino de la familia MFI o la familia MEL.

29. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28 en el que el catalizador es un ZSM-5 o una silicalita.

30. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el etileno, en su totalidad o en parte, que proviene del efluente del primer reactor o del efluente del segundo reactor se recicla de nuevo a la entrada del primer reactor.

50 31. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el etileno, en su totalidad o en parte, que proviene del efluente del primer reactor o del efluente del segundo reactor se recicla de

nuevo a la entrada del segundo reactor.

5 32. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el efluente del segundo reactor se envía a un fraccionador para separar (i) olefinas ligeras de (ii) hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más; dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más se reciclan en la entrada del segundo reactor.

33. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que además se polimeriza el etileno opcionalmente con uno o más comonómeros.

34. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que además se polimeriza el propileno opcionalmente con uno o más comonómeros.

10

fig 1

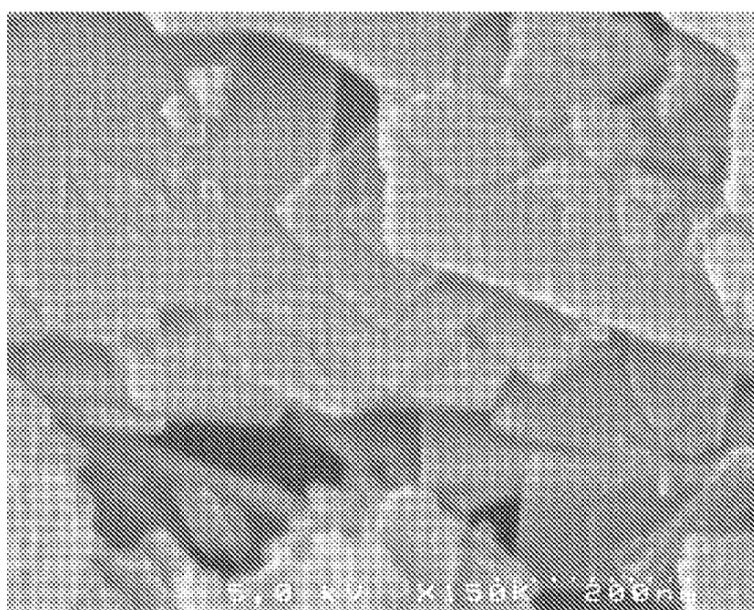
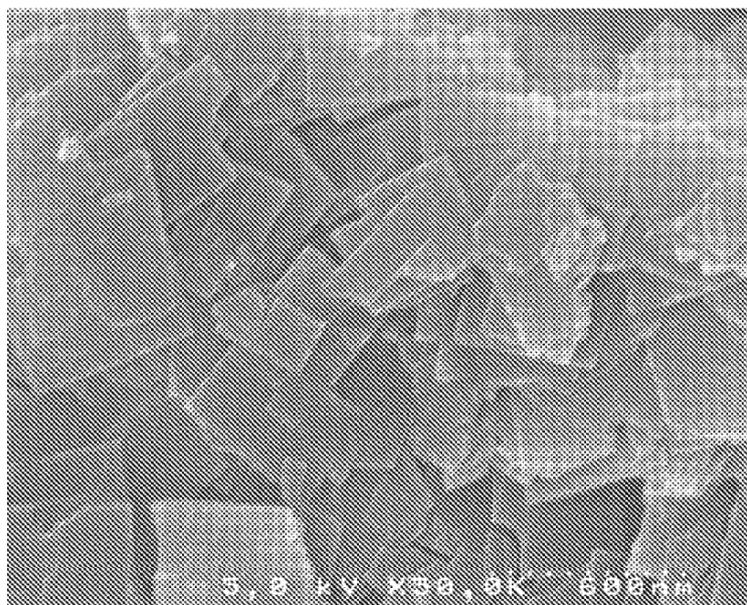


fig 2

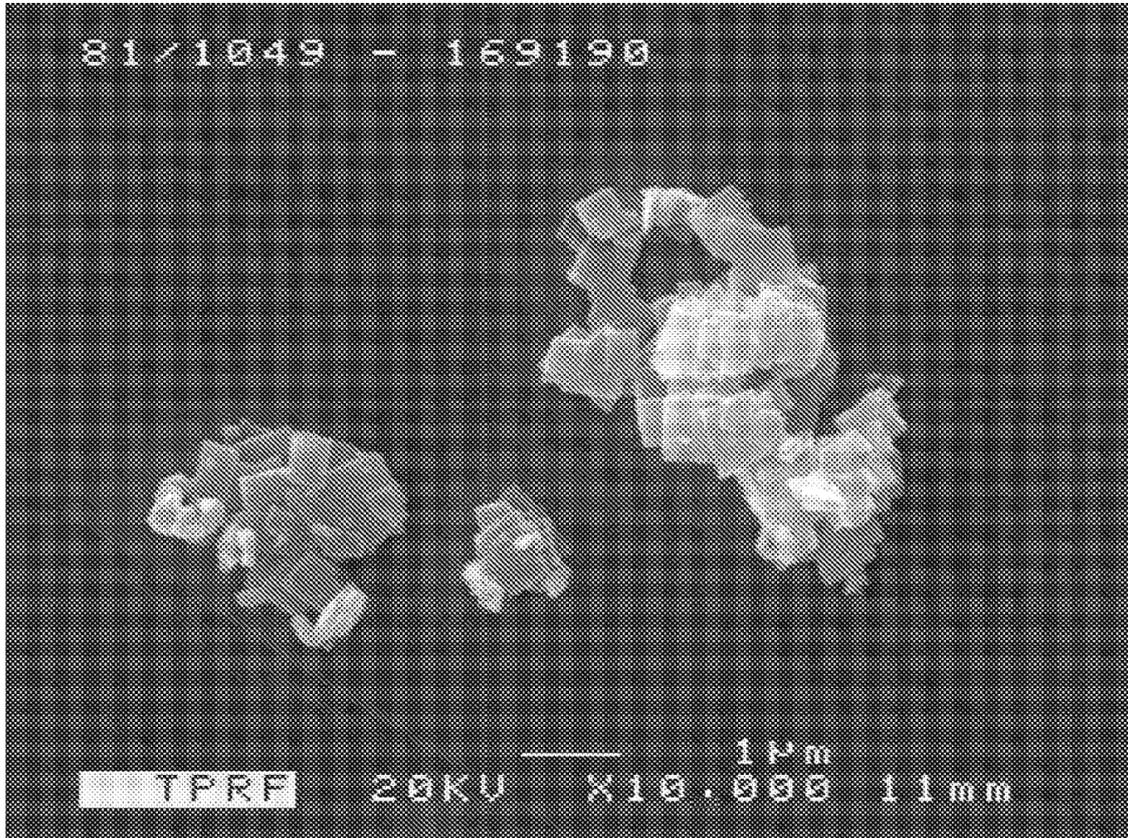


fig 3

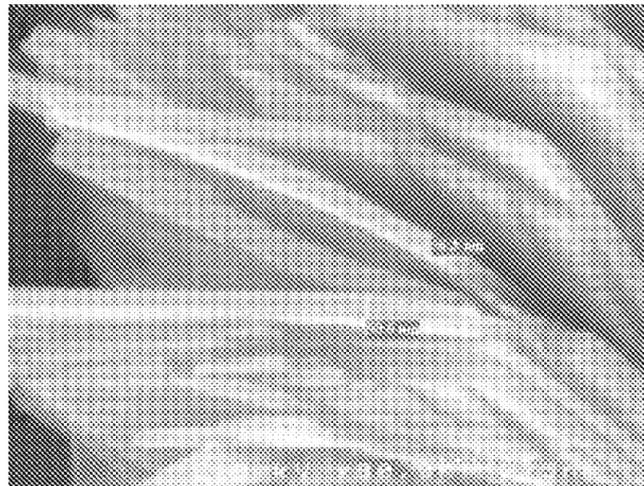
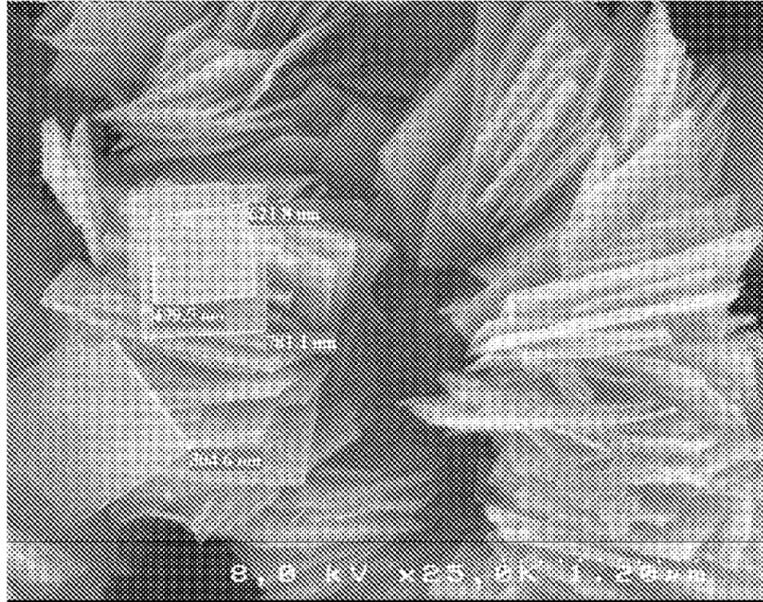


fig 4

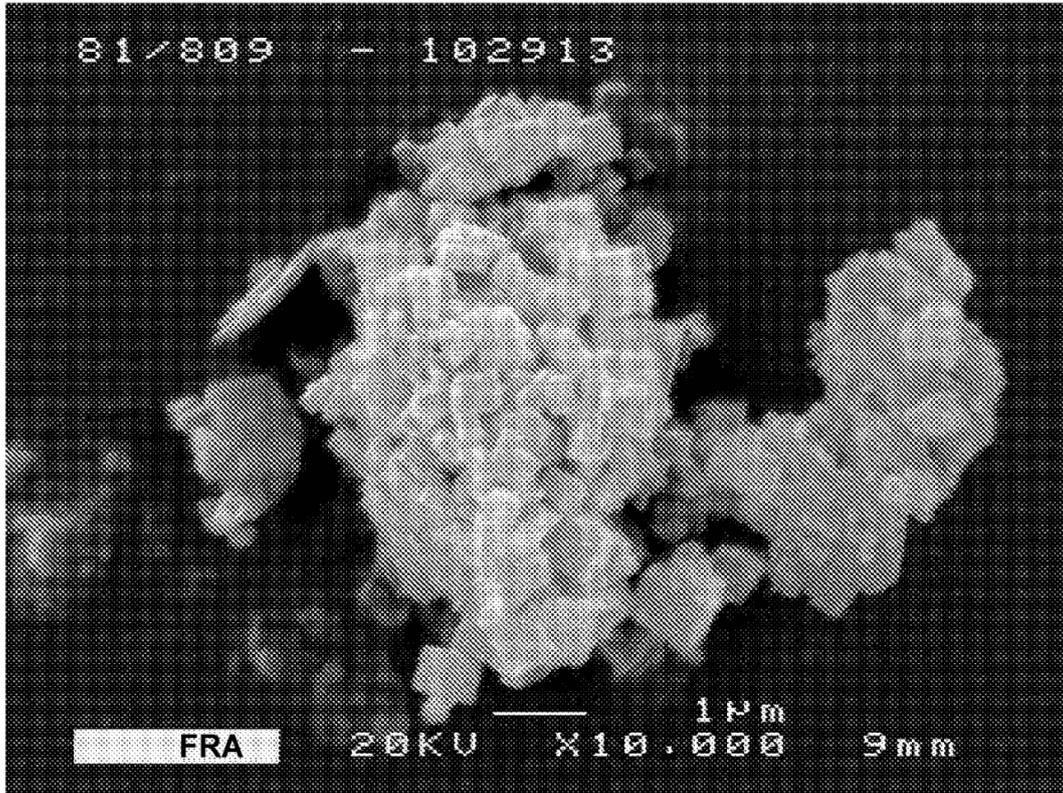


fig 5

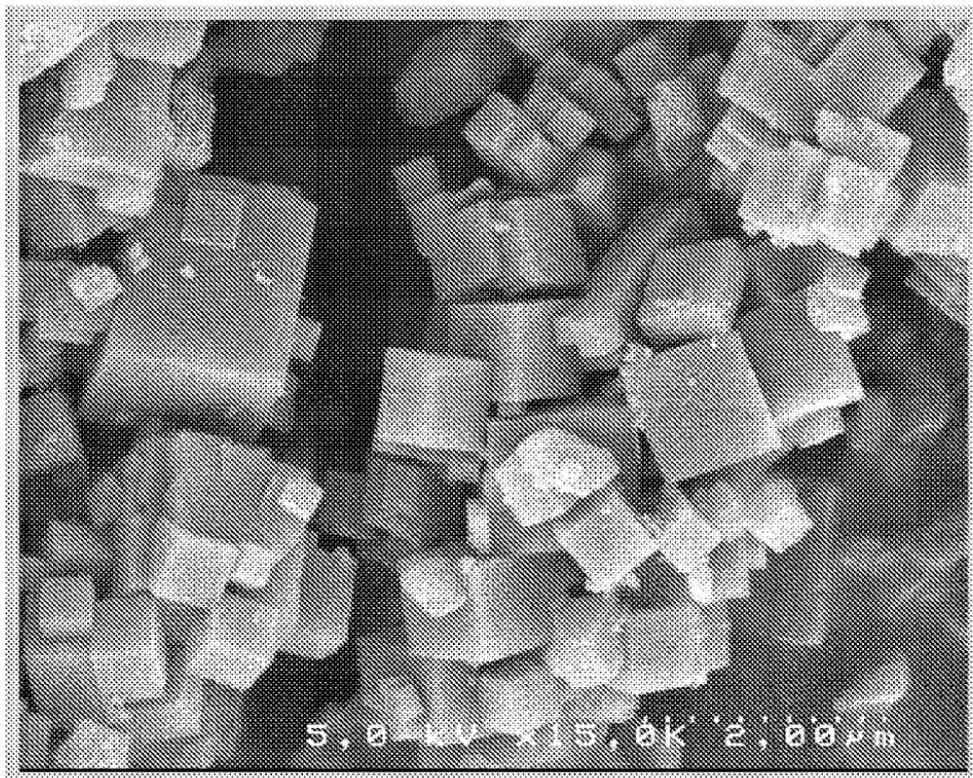
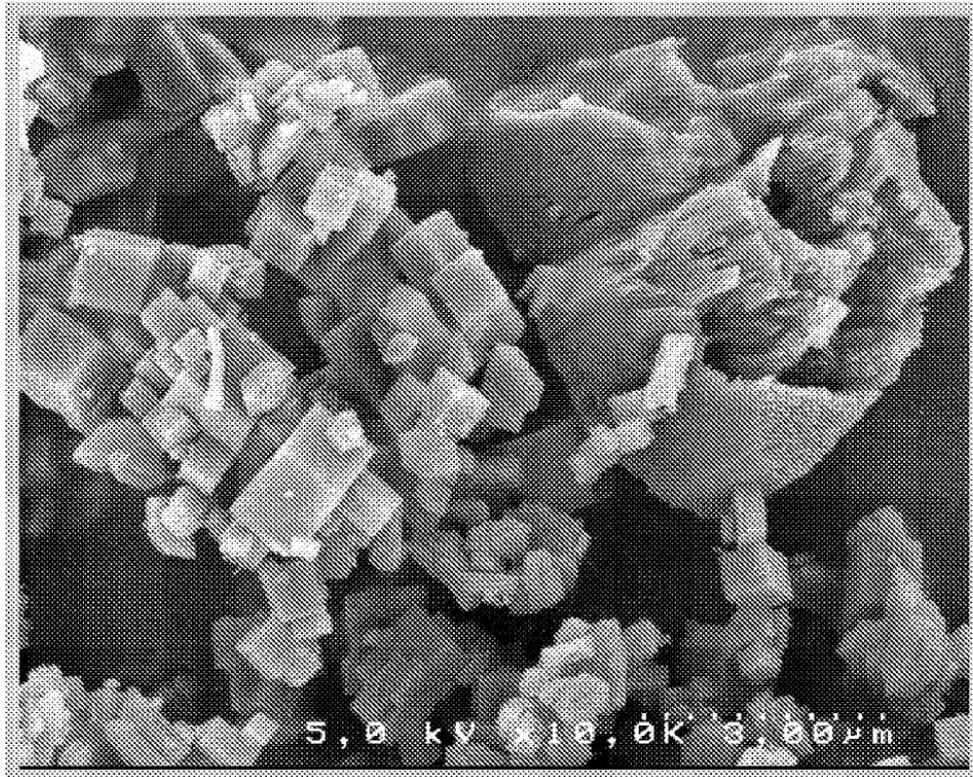


fig 6

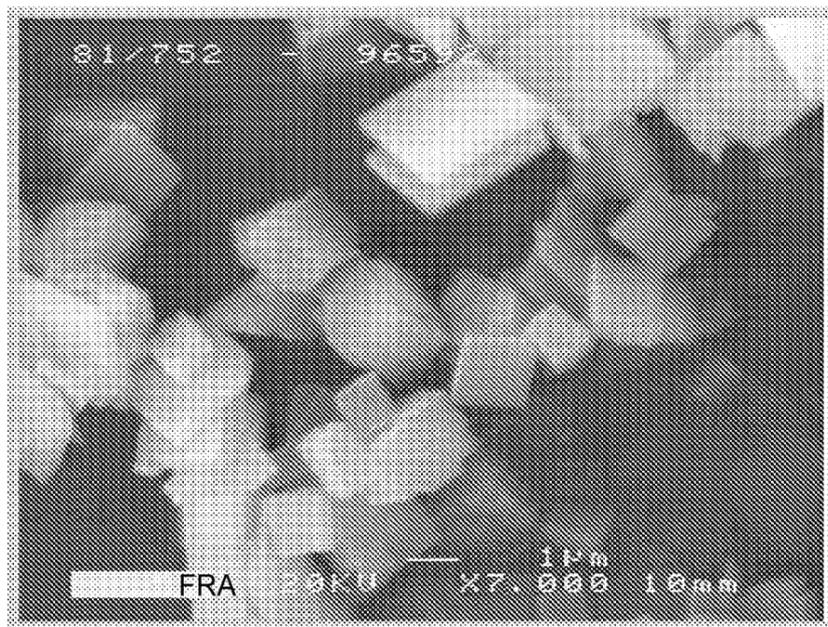
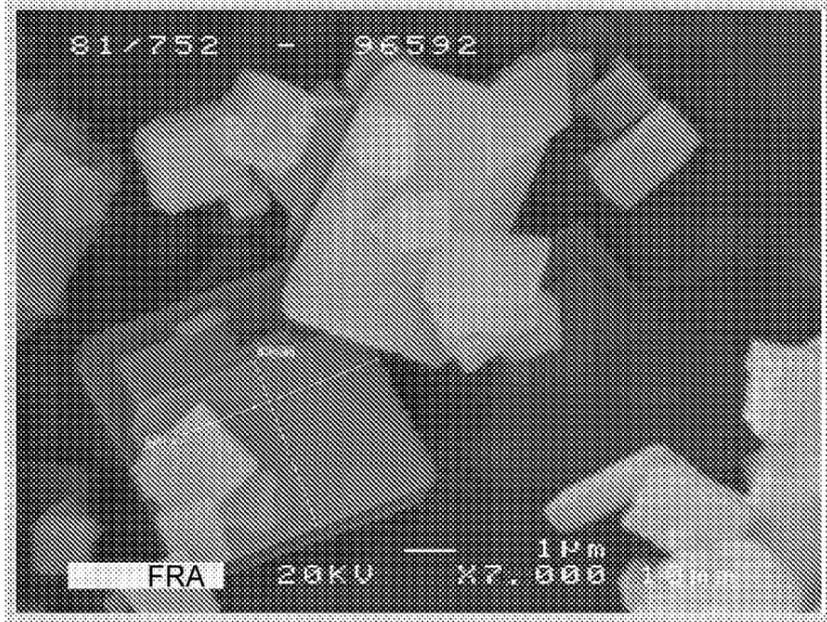


fig 6

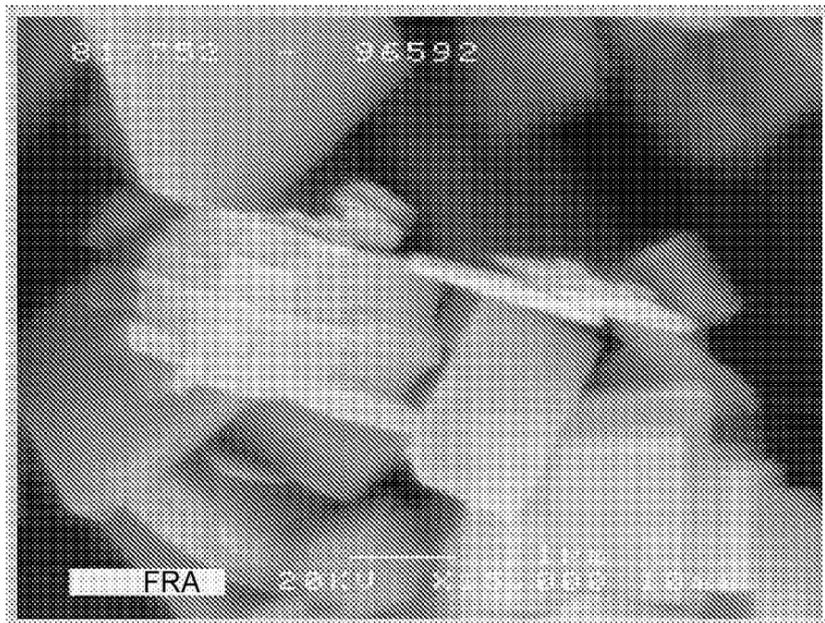
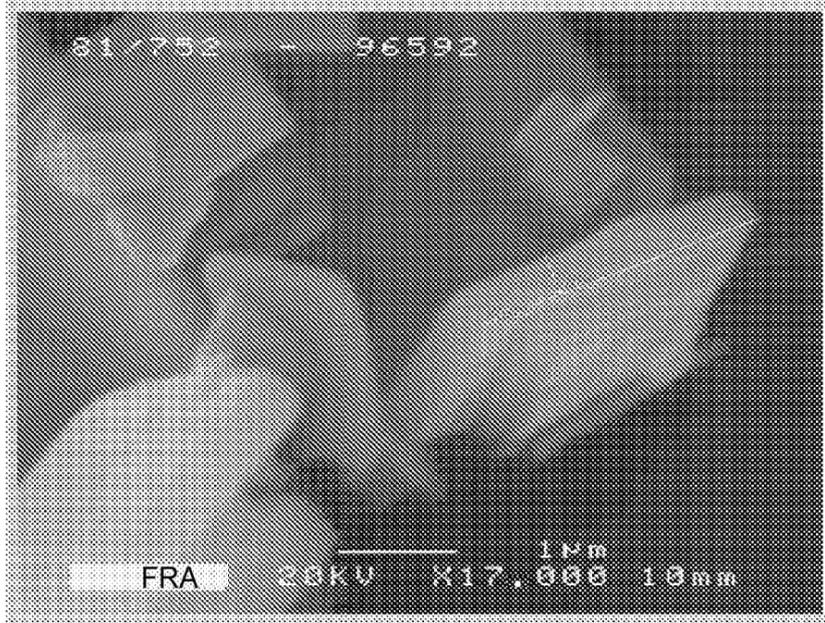


fig 7

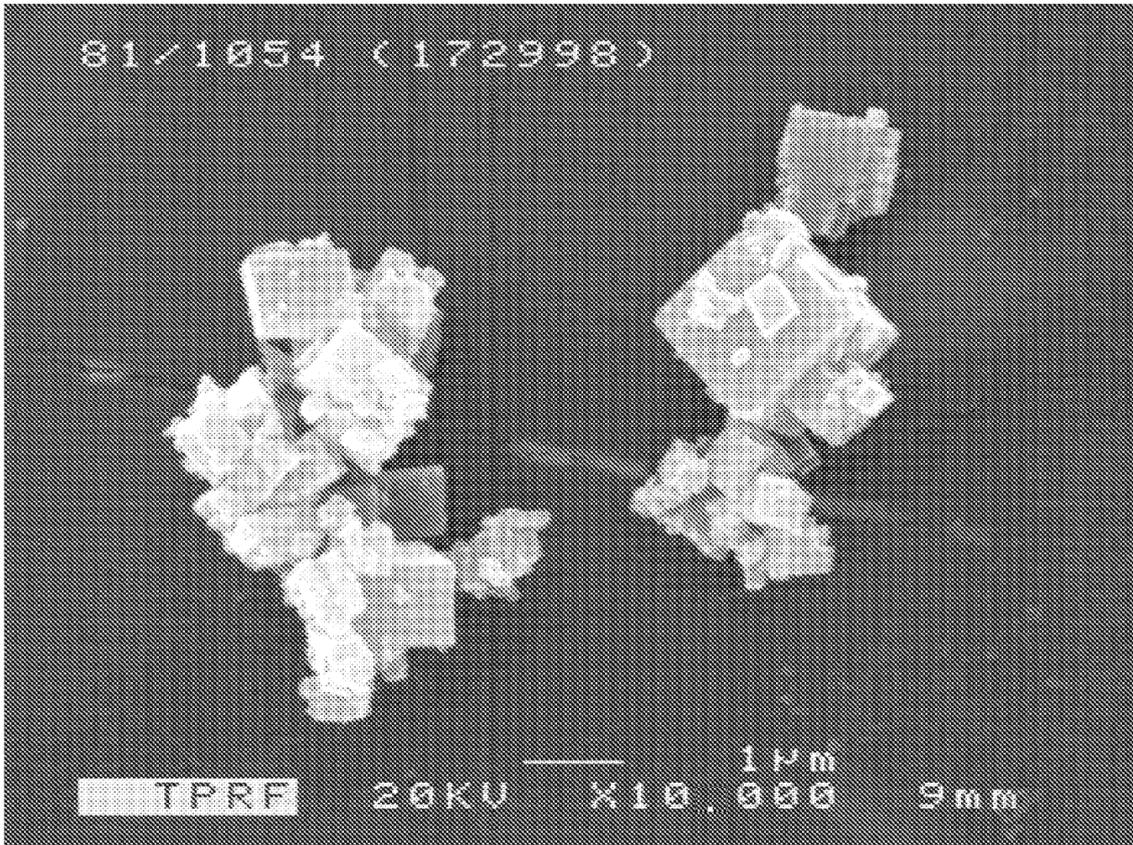


fig 8

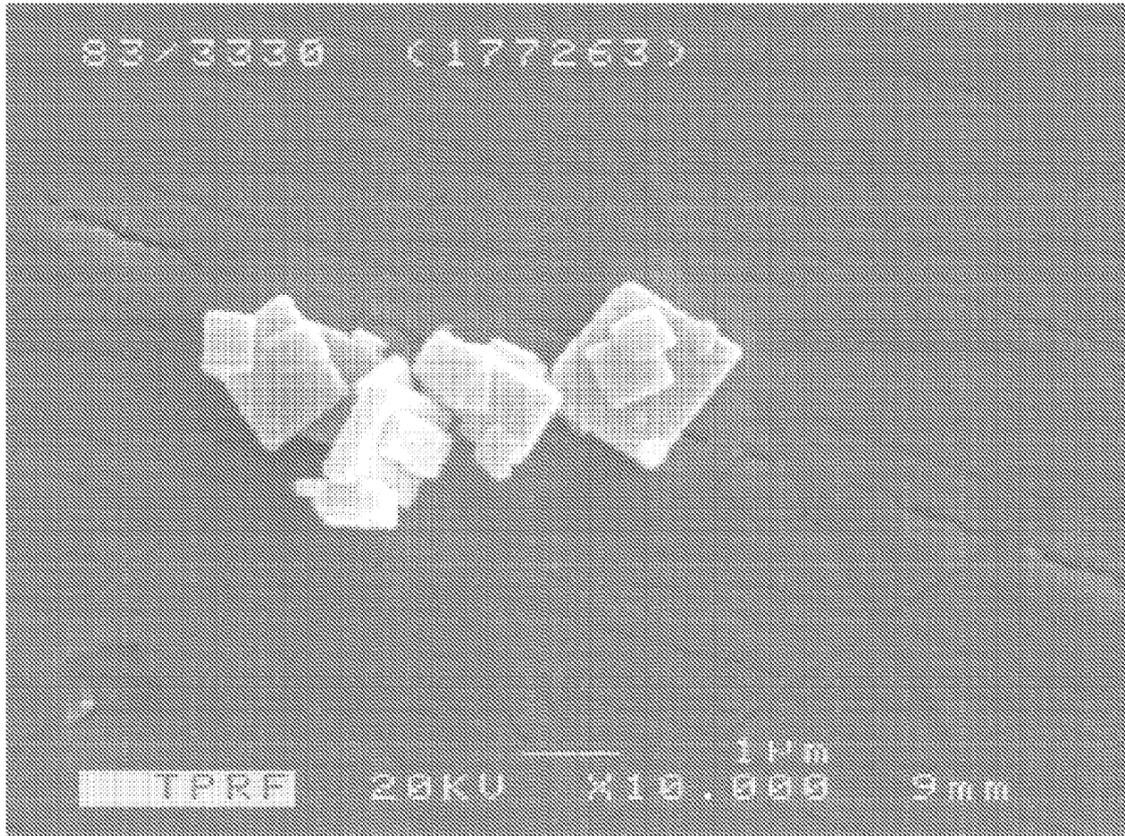


Fig 9

