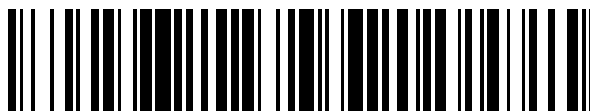


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 972**

51 Int. Cl.:
C07C 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08806546 .1**
96 Fecha de presentación: **08.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2200953**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **PROCESO PARA PREPARAR ETENO.**

30 Prioridad:
17.10.2007 EP 07254117

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2011

73 Titular/es:
**BP P.L.C.
1 ST. JAMES'S SQUARE
LONDON SW1Y 4PD, GB**

72 Inventor/es:
**GRACEY, Benjamin Patrick y
PARTINGTON, Stephen Roy**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 368 972 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

Proceso para preparar eteno

La presente invención se relaciona con un proceso para producir eteno mediante deshidratación de fase de vapor de etanol utilizando un catalizador de heteropoliácido.

5 El eteno es un químico básico importante y monómero que se ha producido tradicionalmente industrialmente por el craqueo catalítico de los hidrocarburos o vapor derivado del petróleo crudo. Sin embargo cuando disminuyen las reservas de petróleo crudo y los precios se elevan surge una creciente necesidad de encontrar métodos económicamente viables alternativos para elaborar este producto. Por virtud de su pronta disponibilidad para la fermentación de la biomasa y las tecnologías con base en el gas de síntesis, el etanol emerge como una materia prima potencial importante de la cual se puede producir eteno en el futuro.

10 La producción de eteno mediante la deshidratación química de fase de vapor del etanol es una reacción química bien conocida que se ha operado industrialmente durante muchos años (ver por ejemplo Kirk Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology (tercera edición), Volumen 9, páginas 411-413). Tradicionalmente esta reacción se ha llevado a cabo a temperatura elevada y baja presión en la presencia de un catalizador ácido tal como alúmina activada o ácido fosfórico soportado.

15 En años recientes se ha dirigido la atención a buscar nuevos catalizadores alternativos que tengan des empeño mejorado. Nuestra solicitud de patente Europea copendiente 06255980.2 describe tal un método al proporcionar un proceso que involucra el uso de un catalizador heteropoliácido soportado que satisface la relación:

$$PV > 0.6 - 0.3 \times [\text{Carga de HPA} / \text{Área de Superficie del Catalizador}]$$

20 en donde PV es el volumen de poro del catalizador heteropoliácido soportado seco (medido en ml/g de catalizador); la carga de HPA es la cantidad de heteropoliácido presente en el catalizador heteropoliácido soportado seco (medido en micromoles/g de catalizador) y el Área de Superficie de Catalizador es el área de Superficie del catalizador heteropoliácido soportado seco (medido en m²/g de catalizador). El proceso descrito en esta solicitud de patente se lleva a cabo a temperatura elevada típicamente entre 180 y 250°C. Los catalizadores descritos muestran mayor productividad de eteno y menor productividad de etano que aquellos de la técnica anterior. Esto es deseable debido a que primero el etano es un subproducto indeseable y en segundo lugar su separación del eteno a gran escala es difícil y consume mucha energía. Nuestra solicitud de patente Europea EP 1792885 y solicitud PCT WO 2007/03899 describe modos preferidos para llevar a cabo el proceso.

30 En los procesos del tipo descrito en esta solicitud de patente, se cargan continuamente en un reactor que contiene un lecho de catalizador heteropoliácido con una carga que comprende etanol, opcionalmente agua y otros componentes, y se remueven continuamente los productos. Bajo condiciones de estado de equilibrio la carga que ingresa al reactor se convierte rápidamente casi en la entrada en una mezcla en equilibrio de la agua, etanol y etoxietano (el producto de una primera etapa de deshidratación rápida del etanol). El catalizador por lo tanto trabaja en la presencia de cantidades significativas de agua cuya cantidad exacta dependerá de la concentración en equilibrio descrita anteriormente (que en sí misma es dependiente de la temperatura general y la presión de l reactor). De hecho la situación es incluso más complicada debido a que cuando ocurre la conversión de la carga en el lecho de catalizador se genera agua adicional. Dependiendo así de la geometría del reactor la concentración de agua en el lecho de catalizador puede variar de significativo (por ejemplo en un lecho fijo tubular) a muy poco (por ejemplo en un lecho fluido). Esta variación en la concentración de agua también depende de la temperatura del reactor y el tiempo de contacto de la carga con el catalizador.

40 Ahora se ha encontrado que la cantidad de agua presente en los procesos del tipo descrito en la solicitud de Patente Europea 06255980.2 afecta significativamente las cantidades relativas de eteno y etano que produce el catalizador. Controlar los niveles de agua es por lo tanto una etapa muy importante para maximizar la producción de eteno y minimizar el etano hecho en los procesos de este tipo. El mecanismo exacto mediante el que el agua afecta estas producciones no se conoce actualmente pero una teoría sugiere que la condensación de la agua en los poros del catalizador puede cumplir una función importante. El grado en el que esto ocurre dependerá de qué tan cerca está la mezcla de la carga a su 'punto de condensación' en las condiciones de operación del reactor.

45 La presente invención por lo tanto proporciona un método para la operación del reactor en los procesos de este tipo de tal manera que este se manipula o se configura con el fin de operar en un régimen en donde el lecho de catalizador tiene un nivel óptimo de humedad del catalizador.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la producción de eteno mediante la deshidratación química de fase de vapor de una carga que comprende etanol, agua y etoxietano en un reactor a temperatura y presión elevadas en la presencia de un lecho de catalizador que comprende un ácido

ES 2 368 972 T3

heteropolitúngstico soportado caracterizado porque el reactor se mantiene o se configura con el fin de que este opere en un régimen que satisfaga los siguientes parámetros:

$$0.05 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75) \quad (1)$$

y

$$-20 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < + 80 \quad (2)$$

5 y en donde P_{agua} , P_{etanol} y $P_{\text{etoxietano}}$ son respectivamente las presiones parciales del agua, etanol y etoxietano en la composición de equilibrio termodinámica de la carga en la temperatura de operación y presión del proceso (en MPa), GHSV es la velocidad de espacio por hora de gas de la carga sobre el catalizador en hr^{-1} , $T_{\text{reacción}}$ es la temperatura de la reacción en $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{punto de condensación}}$ es la temperatura de punto de condensación de la carga en su composición de equilibrio termodinámico en $^{\circ}\text{C}$ en la presión de reacción, $P_{\text{carga total}}$ es la presión total de la carga (en MPa) y P_{inertes} es la presión parcial de los inertes en la carga (en MPa).

10 Se ha encontrado de manera sorprendente que utilizar los heteropolíácidos soportados en un régimen de operación definido por los parámetros (1) y (2) anteriores maximiza la producción de etano mientras que al mismo tiempo se minimiza la selectividad de etano. El proceso de la presente invención también tiene la ventaja adicional que de forma similar se minimiza la formación de otros subproductos tal como etanal.

15 El parámetro (2) anterior se puede considerar como que proporciona una medición de humedad del catalizador en su estado de trabajo. Se considera que a temperaturas de reacción cercanas al punto de condensación de la carga particular que se utiliza (en su composición de equilibrio termodinámico) el catalizador es muy húmedo y se producen niveles inaceptablemente altos de etano (típicamente en exceso de 600 ppm en el producto de etano). También ocurre un efecto similar cuando la temperatura de reacción está significativamente en exceso del punto de condensación de la carga (en su composición de equilibrio termodinámico) cuando el catalizador es efectivamente muy seco. Solo cuando la diferencia entre la temperatura de reacción y el punto de condensación de la carga (en su composición de equilibrio termodinámico y permite la cantidad de inertes presentes) es suficiente para llevarla dentro del parámetro descrito anteriormente, que tiene muy bajos niveles de etano que se obtienen típicamente a menos de 600 ppm preferiblemente por debajo de 250 ppm.

20 El parámetro (1) anterior proporciona una medición de la humedad general del proceso. Relativamente hablando, se ha encontrado que cuando el contenido de agua de la carga es alto, de nuevo la cantidad de etano producido es baja. Esta reducción se intensifica adicionalmente si la velocidad del espacio por hora de gas se reduce por virtud del hecho de que existe mayor conversión de la carga a etano. Este fenómeno se optimiza cuando se satisface el parámetro (1).

25 Con respecto a las condiciones de operación del proceso, la temperatura de la reacción debe estar en el rango de 180 a 270 $^{\circ}\text{C}$ preferiblemente 200 a 250 $^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente 210 a 240 $^{\circ}\text{C}$ y la presión total de la reacción en el rango 1 a 3 MPa.

30 Para realizar las mejoras descritas aquí es preferible seleccionar las condiciones de operación de tal manera que la cantidad de etano contenido en el efluente del reactor sea por lo menos menor de 1000 ppm preferiblemente menos de 600 ppm más preferiblemente y menos de 250 ppm. Con el fin de alcanzar estos bajos niveles de etano se prefiere que las condiciones de operación sean de tal manera para que el parámetro (1):

$$0.1 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75)$$

más preferiblemente:

$$40 \quad 0.2 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75)$$

y más preferiblemente:

$$0.3 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75)$$

y para el parámetro (2):

$$-20 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < 60$$

45 más preferiblemente:

$$0 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < 50$$

y más preferiblemente:

$$20 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < 40$$

Se apreciará que cualquier combinación de los rangos preferidos de estos dos parámetros sea capaz de proporcionar un beneficio y se contempla por la invención descrita aquí. Esto se ilustra adicionalmente mediante la Figura 1.

Como se mencionó anteriormente, cuando se opera dentro del régimen definido por los parámetros (1) y (2), la carga en los contenidos del reactor estará en equilibrio y comprenderá de 0 a 65% por volumen de etoxietano, de 0 a 15% por volumen de agua y de 0 a 20% por volumen de eteno. La velocidad de espacio por hora de gas (GHSV) estará típicamente en el rango de 5 00 a 10 000 hr⁻¹. Preferiblemente el GHSV está en el rango de 1000 a 50 00 y más preferiblemente el GHSV está en el rango de 2000 a 4000. La composición de carga de equilibrio se puede crear en el extremo frontal del reactor o en un reactor de eterificación precursor. El último método permite a la exoterma asociada con el proceso de eterificación de primera etapa ser manejada evitando por lo tanto 'zonas de calor' localizadas en el lecho. También se prefiere si se deriva el etanol de fuentes de biomasa cuando estas contendrán en general cantidades significativas de agua que necesitan ser removidas antes de ser cargadas en el reactor. En tales circunstancias se puede utilizar en gran medida una columna de destilación reactiva para la eterificación combinada y la separación del agua. Alternativamente las etapas de eterificación y separación se pueden operar separadamente y dan fácilmente un bajo punto de ebullición de etoxietano con relación al agua y baja propensión de estos dos componentes a formar azeotropos.

En una realización de la invención se prefiere utilizar un diluyente no condensable, inerte en la carga para controlar el grado de humedad del catalizador y obtener el régimen definido en el parámetro (2). Los diluyentes preferidos son nitrógeno, helio, eteno, hidrocarburos saturados que son gaseosos bajo condiciones de reacción, como 2-metilpropano, n-butano y se prefiere más eteno. Se prefiere que los niveles de diluyente inerte utilizados sean tales que el valor del parámetro (2) está en el rango de 25 a 30. El uso de dichos diluyentes permite, para una presión total del reactor dado, una mayor productividad de eteno y genera un menor subproducto de etano. El ajuste de la cantidad de diluyente puede ser importante para optimizar el tiempo de vida del catalizador dentro del reactor. Es deseable el uso de un diluyente con un punto de ebullición intermedio entre etanal y eteno, por una parte, o etoxietano y eteno por la otra, con el fin de facilitar la separación corriente a bajo de eteno de estos otros componentes. Se puede producir utilizando este método de eteno que contiene menos de 10 ppm de compuesto que contiene oxígeno. El diluyente se puede agregar ventajosamente bajo el lecho de catalizador o entre una serie de lechos de catalizador (si es así utilizado) con el fin de mantener el régimen de operación de la invención. Finalmente la utilización de diluyentes facilita el uso de las cargas que contienen un mayor nivel de agua que el mencionado anteriormente (típicamente más de 15% por volumen en la composición de equilibrio, preferiblemente 20% por volumen o más).

El término ácido heteropolitúngstico como se utiliza aquí incluye los ácidos libres en sí mismos y sus derivados. Dichos derivados incluyen inter alia; sales álicas, aluminotérricas; amonio, ácidos libres, sales de catiónes voluminosos, y/o sales de metal (en donde las sales pueden ser sales completas o parciales) de ácidos heteropolitúngsticos. Por lo tanto, los ácidos heteropolitúngsticos utilizados en la presente invención son aniones de alto peso molecular complejos, que comprenden átomos de metal ligado a oxígeno.

Típicamente, cada anión comprende 12-18, átomos de tungsteno ligados a oxígeno. Estos átomos rodean uno o más átomos centrales en una forma simétrica. Los átomos centrales son preferiblemente silicio o fósforo, pero pueden comprender alternativamente uno de una gran variedad de átomos de los Grupos I-VIII en la Tabla Periódica de los elementos. Estos incluyen iones de cobre, berilio, zinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, zirconio, vanadio, azufre, telurio, níquel, manganeso, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, antimonio, telurio y yodo. Los ácidos heteropolitúngsticos adecuados incluyen ácidos heteropolitúngsticos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Los ejemplos específicos de ácidos heteropolitúngsticos adecuados son como sigue:

Ácido 18-tungstosilícico - H₆[P₂W₆O₆₂].xH₂O

Ácido 12-tungstosilícico - H₃[PW₁₂O₄₀].xH₂O

Ácido 12-tungstosilícico - H₃[PW₁₂O₄₀].xH₂O

Hidrogen tungstosilicato de cesio - Cs₃H[SiW₁₂O₄₀].xH₂O

y los ácidos libres o las sales parciales de los siguientes ácidos heteropolitúngsticos:

Monopotasio tungstato - $\text{KH}_5[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot\text{xH}_2\text{O}$

Ácido 12-tungstosilícico Monosodio - $\text{NaK}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{xH}_2\text{O}$

Tungstato de potasio - $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot\text{xH}_2\text{O}$

5 En adición se pueden emplear las mezclas de diferentes ácidos heteropolitúngsticos y sales. Se prefieren para uso en el proceso descrito por la presente invención cualquiera de aquellos con base en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson; más preferiblemente el ácido heteropolitúngstico seleccionado para uso en el proceso descrito por la presente invención es: ácido tungstosilícico, ácido tungstosfórico. Más preferiblemente el ácido heteropolitúngstico es ácido 12-tungstosilícico ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{xH}_2\text{O}$).

10 Preferiblemente, los ácidos heteropolitúngsticos empleados de acuerdo con la presente invención tienen pesos moleculares de más de 700 y menos de 8500, preferiblemente más de 2800 y menos de 6000. Tales ácidos heteropolitúngsticos también incluyen complejos diméricos.

15 El catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado se puede preparar de manera conveniente al disolver el ácido heteropolitúngstico seleccionado en un solvente adecuado, en donde los solventes adecuados incluyen solventes polares tal como agua, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos y/o mezclas de los mismos y agua destilada y/o etanol que son los solventes más preferidos. La solución ácida resultante tiene una concentración de ácido heteropolitúngstico que está preferiblemente comprendida entre 10 a 80 % en peso, más preferiblemente 20 a 70 % en peso y más preferiblemente 30 a 60 % en peso. Esta dicha solución luego se agrega al soporte seleccionado (o alternativamente el soporte se sumerge en la solución). El volumen actual de la solución ácida agregada al soporte no se restringe, y por lo tanto puede ser suficiente para alcanzar la humedad incipiente o la impregnación de humedad, en donde la impregnación de humedad (es decir la preparación utilizando un exceso de volumen de solución ácida con relación al volumen de poro de soporte), es el método preferido para los propósitos de la presente invención.

25 El ácido heteropolitúngstico soportado resultante se puede modificar, y luego se pueden formar varias sales de ácido heteropolitúngstico en la solución acuosa antes de, o durante, impregnación de la solución ácida en el soporte, al someter el ácido heteropolitúngstico soportado a un contacto prolongado con una solución de una sal metálica adecuada o mediante la adición de ácido fosfórico y/o otros ácidos minerales.

30 Cuando se utiliza una sal metálica soluble para modificar el soporte, la sal se toma en la concentración deseada, con la solución de ácido heteropolitúngstico. El soporte luego se deja en remojo en dicha solución ácida para una duración adecuada (por ejemplo unas pocas horas), con agitación o agitación periódica, después de cuyo tiempo se filtra, utilizando medios adecuados, con el fin de remover cualquier exceso de ácido.

35 Cuando la sal es insoluble se prefiere impregnar el catalizador con el ácido heteropolitúngstico y luego titular con el precursor de sal. Este método puede mejorar la dispersión de la sal de ácido heteropolitúngstico. También se pueden emplear otras técnicas tal como impregnación de vacío.

40 El soporte impregnado luego se puede lavar y secar. Esto se puede lograr utilizando cualquier técnica de separación convencional, que incluye, por ejemplo, decantación y/o filtración. Una vez recuperado, el soporte impregnado se puede secar, preferiblemente al colocar el soporte en un horno a temperatura elevada. Alternativamente, o adicionalmente, se puede emplear un desecador. En una escala comercial esta etapa de secado se logra frecuentemente mediante una purga de gas inerte caliente tal como nitrógeno.

45 Un catalizador soportado de ácido heteropolitúngstico preferido es uno que tiene las siguientes características:

$$PV > 0.6 - 0.3 \times [\text{Carga de HPA} / \text{Área de Superficie del Catalizador}]$$

en donde PV es el volumen de poro del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado seco (medido en ml/g de catalizador); la carga de HPA es la cantidad de heteropoliácido presente en el catalizador heteropoliácido soportado seco (medido en micromoles por gramo de catalizador) y Área de Superficie de catalizador es el área de Superficie del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado seco (medido en m^2 por gramo de catalizador).

La cantidad de ácido heteropolitúngstico impregnado en el soporte es adecuada en el rango de 10 % en peso a 80 % en peso y preferiblemente entre 20 % en peso a 50 % en peso, con base en el peso total del ácido heteropolitúngstico y del soporte.

El peso del catalizador en seco y el peso del soporte utilizado, se puede utilizar para obtener el peso del ácido en el soporte al restar el segundo del primero, dando a la carga de catalizador un término 'g de ácido heteropolitúngstico/kg de catalizador'. La carga de catalizador en 'gramos de ácido heteropolitúngstico/litro de soporte' también se puede calcular al utilizar la densidad de masa medida o conocida, del soporte. La carga catalítica preferida de ácido heteropolitúngstico es 150 a 600g de ácido heteropolitúngstico /kg de catalizador

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención la carga de ácido heteropolitúngstico promedio por área de Superficie del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado seco es más de 0.1 micro moles/m².

Cabe notar que los estados de oxidación polivalentes y los estados de hidratación de los ácidos heteropolitúngsticos indicados previamente, y como se representa en la fórmula típica de algunos compuestos específicos (mostrado anteriormente); solo aplica al ácido fresco antes que sea impregnado en el soporte, y especialmente antes de ser sometido a condiciones del proceso de deshidratación de la presente invención. El grado de hidratación del ácido heteropolitúngstico puede afectar la acidez del catalizador soportado y por lo tanto su actividad y selectividad. Así, una o ambas de estas acciones del proceso de impregnación y deshidratación pueden cambiar el estado de hidratación y oxidación de los metales en los ácidos heteropolitúngsticos, es decir las especies catalíticas actuales utilizadas, bajo las condiciones de proceso dadas, no pueden producir los estados de hidratación/oxidación de los metales en los ácidos heteropolitúngsticos utilizados para impregnar el soporte. Naturalmente por lo tanto solo se espera que tales estados de hidratación y oxidación también puedan ser diferentes en los catalizadores gastados después de proceso de deshidratación de la presente invención.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la cantidad de cloruro presente en/sobre el dicho catalizador soportado de ácido heteropolitúngstico es menor de 40 ppm, preferiblemente menos de 25 ppm y más preferiblemente menos de 20 ppm.

Los soportes de catalizador adecuados pueden estar en una forma de polvo o alternativamente pueden estar en una forma granular, o en una forma peletizada, una forma esférica o como extrudidos (que incluyen partículas formadas) e incluyen, pero no se limitan a, Mordenitas por ejemplo montmorilonita, arcillas, bentonita, tierra diatomácea, titania, carbono activado, alúmina, sílice-alúmina, cogeles de sílice-titania, cogeles de sílice-zirconia, alúmina recubierta con carbono, zeolitas, óxido de zinc, óxidos pirrolizados de llama. Los soportes pueden ser óxidos mezclados, óxidos neutros o débilmente básicos. Se prefieren soportes de sílice, tal como soportes de gel de sílice y soportes producidos por la hidrólisis de llama de SiCl₄. Los soportes preferidos son sustancialmente libres de metal es extraños o elementos que pueden afectar adversamente la actividad catalítica del sistema. Así, los soportes de sílice adecuados son por lo menos 99% p/p puros. La cantidad de impurezas a menos de 1% p/p, preferiblemente menos de 0.60% p/p y más preferiblemente menos de 0.30 % p/p. El volumen de poro del soporte es preferiblemente más de 0.50ml/g y preferiblemente más de 0.8 ml/g.

Los soportes de sílice adecuados incluyen, pero no se limitan a cualquiera de los siguientes: Grace Davison Davicat® Grade 57, Grace Davison Davicat® 1252, Grace Davison Davicat® SI 1254, Fuji Silysia CariAct® Q15, Fuji Silysia CariAct® Q10, Degussa Aerolyst® 3045 y Degussa Aerolyst® 3043. El diámetro promedio de las partículas de soporte es 2 a 10 mm, preferiblemente 3 a 6 mm. Sin embargo, estas partículas se pueden triturar y tamizar en partículas más pequeñas de, por ejemplo, 0.5-2 mm, si se desea.

El radio de poro promedio (antes de impregnación de ácido heteropolitúngstico) del soporte es 10 a 500 Å, preferiblemente 30 a 175 Å, más preferiblemente 50 a 150 Å y más preferiblemente 60 a 120Å. El área de superficie BET está preferiblemente entre 50 y 600 m²/g y es más preferiblemente entre 150 y 400 m²/g. El soporte tiene una longitud individual de partícula triturada promedio de por lo menos 1 kg de fuerza, de forma adecuada por lo menos 2 kg de fuerza, preferiblemente por lo menos 6 kg de fuerza y más preferiblemente por lo menos 7 kg de fuerza. La densidad de masa del soporte es por lo menos 380 g/l, preferiblemente por lo menos 395 g/l.

Se determina la longitud de partícula triturada individual al utilizar un calibrador de fuerza Mecmesin que mide la fuerza mínima necesaria para triturar una partícula entre las placas paralelas. La fuerza de triturado se basa en el promedio de aquella determinada para un conjunto de por lo menos 25 partículas de catalizador.

Se determinan el área de superficie BET, volumen de poro, distribución de tamaño de poro y el radio de poro promedio de la isoterma de adsorción de nitrógeno determinada a 77K utilizando un analizador de adsorción volumétrico Micromeritics T RISTAR 3000. El procedimiento utilizado es una aplicación de los métodos Estándar Británicos BS4359:Parte 1:1984 'Recommendations for gas adsorption (BET) methods' y BS7591:Parte 2:1992, 'Porosity and pore size distribution of materials' – Method of evaluation by gas adsorption. Los datos resultantes se reducen utilizando el método BET (sobre el rango de presión 0.05-0.20 P/Po) y el método Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (para diámetros de poro de 20-1000 Å) para producir el área de superficie y la distribución del tamaño de poro respectivamente.

Las referencias adecuadas para los métodos de reducción de datos anteriores son Brunauer, S, Emmett, P H, & Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) y Barrett, E P, Joyner, LG & Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380.

5 Las muestras de los soportes y los catalizadores se gasifican durante 16 horas a 120°C bajo un vacío de 5×10^{-3} Torr antes de análisis.

En un aspecto preferido adicional el soporte de catalizador seleccionado primario se trata con un agente de fluorinación; los solicitantes consideran que mediante el cumplimiento de esta dicha realización el catalizador llegará a ser más inerte y/o ácido al mejorar así la selectividad y/o efectividad del catalizador durante el proceso de deshidratación mencionado anteriormente.

10 Se pueden tomar numerosos métodos para asegurar que el reactor se opere o se mantenga en el régimen descrito anteriormente. Se debe reconocer en el inicio que el proceso de la presente invención es generalmente endotérmico por lo tanto un tema importante en el resto dentro de la ventana de proceso definida por los parámetros (1) y (2) anteriores es la necesidad de poner calor dentro del reactor. Por lo tanto en una realización la reacción se efectúa en una serie de dos o más reactores operados adiabáticamente en los cuales la conversión de la carga es progresiva y cada reactor posterior se opera a una temperatura mayor que la anterior. Alternativamente si se utiliza un único reactor que calienta se puede suministrar en varios intervalos a lo largo del lecho para crear un gradiente de temperatura incrementada que mantiene por lo tanto la actividad y selectividad del catalizador. Con el conocimiento del régimen mencionado anteriormente se pueden calcular y utilizar las temperaturas óptimas y por lo tanto los requerimientos de calor óptimos. En este caso el uso de la remoción de agua y el reciclaje de las corrientes de producto se puede utilizar como ventaja.

15 En una segunda realización que se puede utilizar en una base sola en reposo o combinada con la realización se puede cambiar la forma o configuración del reactor para cambiar el tiempo de contacto de la carga de catalizador. Por ejemplo se puede emplear un reactor que se configura de tal manera que su área transversal se incrementa progresivamente a lo largo del lecho. Alternativamente se puede prever un diseño radial en donde la carga fluye desde una ubicación central a través de los cilindros de diámetro que crecientemente y por lo tanto el área de superficie activa.

25 En todavía otra realización el tiempo de contacto entre el heteropoliácido y la carga se puede incrementar al utilizar un catalizador diluido menos progresivamente bajo el lecho (al mezclar con un diluyente o utilizar un catalizador con una carga de ácido heteropolitúngstico progresivamente mayor. Tal un método permite mejor manejo del catalizador y las exotermas de extremo frontal creadas por el equilibrio inicial de la carga mencionada anteriormente.

30 Se considera que los principios descritos anteriormente serán aplicables a la deshidratación química de 2-metil propan-1-ol, 2-metil propan-2-ol, n-propanol, propan-2-ol.

La presente invención ahora se ilustra por referencia a los siguientes ejemplos.

Materiales de soporte utilizados en los ejemplos

- 35 - Se obtienen glóbulos de sílice de CariAct® Q15 de Fuji Silysia
- Se obtienen extrudidos de sílice de Aerolyst® 3045 como extrudidos de Degussa
- Se obtienen gránulos de sílice de Davicat® Grado 57 de Grace Davison.

Propiedades de Soporte

Los materiales de soporte se analizan mediante porosimetría de nitrógeno.

Soporte	Área de superficie (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	PSD medio (Å)
Aerolyst 3045	156 0.93	239	
CariAct Q15	208 1.02	196	
Davicat Grado 57	284	1.11	156

Preparaciones de catalizador utilizando agua como solvente

5 Se pesa el ácido silicotúngstico ($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$, Mw 3310.6) en una botella de plástico de cuello ancho y se disuelve en agua destilada. A esta solución ácida se agrega una cantidad pesada de material de soporte. La solución ácida y el material de soporte se dejan enjuagar durante aproximadamente 1 hora con agitación gentil ocasional durante este periodo para descargar cualesquier burbujas de aire atrapadas.

Después de enjuagar la solución ácida no adsorbida se remueve al verter la solución ácida y el material de soporte fuera del contenedor plástico y en un filtro plástico (que contiene un papel de filtro).

Al catalizador se le permite drenar hasta durante aproximadamente 15 a 60 minutos hasta que no se remueve más líquido del catalizador.

10 Después que se completa el drenaje el catalizador se transfiere a una bandeja cerámica y se seca en un horno de mufla a 130° C bajo nitrógeno.

El catalizador sólido seco se pesa y la cantidad de ácido silicotúngstico se adsorbe en el catalizador calculado mediante diferencia en peso al material de partida como se indica por la siguiente tabla.

Catalizador	Soporte	Peso de soporte (g)	HPA (g)	Agua para la solución de HPA (g)	Peso del catalizador g	HPA adsorbido (g)	Carga de HPA g/kg	
A	CariAct Q15	200.00	200.0	8.45	3.7	7.27	0.78	261
B	Aeroly st 3045	30.03	28.37	64.14		40.94	10.91	266
C	G57	30.06	32.34	76.68	41.83	11.77		281

15 Propiedades del Catalizador

Se analizan los catalizadores sólidos secos mediante porosimetría de nitrógeno:

Catalizador	Soporte	Área de superficie del catalizador (m ² /g)	Volumen de poro del catalizador (cm ³ /g Cat)	PSD medio del catalizador (Å)	HPA (g) / Área de superficie del catalizador (m ²)	HPA (umoles) / Área de superficie del catalizador (m ²)	Cálculo de la ecuación 3
A	Q15	160 0.71	177		0.00163	0.492	0.4520
B Aeroly	st 3045	119 0.63	212		0.00224	0.677	0.400
C	G57	239 0.69	116		0.00118	0.356	0.493

Ecuación (3)=0.6–0.3[Carga de HPA(umoles/g)/Área de Superficie de Catalizador (m²/g)]

- 5 Cuando se calculan los micromoles de heteropoliácido (HPA) adsorbido en el catalizador se asume que el heteropoliácido se hidrata completamente. Se utiliza un M_w de 3310.6 para calcular las micromoles de ácido 12-silicotúngstico (H4 [SiW12O40].24H2O) adsorbido.

Prueba del Catalizador

- 10 Los catalizadores (125 a 180mm de diámetro de tamaño de partícula) se cargan en reactores de flujo paralelo. Los volúmenes de los catalizadores en los reactores paralelos varían de 0.083 a 0.97 mls. Los reactores se prueban en presión y luego se calientan a 220 °C bajo un flujo de nitrógeno. Cuando la temperatura ha alcanzado 220°C el líquido cargado de etanol, etoxietano y agua se vaporiza y se mezcla con nitrógeno antes de ser admitido en el reactor que contiene el catalizador. Las condiciones de reacción son 2.0 MPa, EtOH (2.8% v/v), etoxi etano (34.5% v/v), agua (3.3% v/v), nitrógeno (32.7% v/v) y metano (1.5% v/v, utilizadas como un estándar interno debido a que este compuesto no se forma en ningún grado significativo durante el proceso de deshidratación). Un flujo de gas constante a cada reactor le permite al GHSV variar de acuerdo con el volumen del catalizador cargado. Los catalizadores se prueban bajo estas condiciones durante 100 hrs, antes que varíen las composiciones de carga, presiones y temperaturas. La cromatografía de gas de la corriente de producto utiliza las producciones de etano y eteno (utilizando gas de nitrógeno como un estándar interno).

Cálculo del Punto de condensación

- 20 El cálculo del punto de condensación de la carga en su composición de equilibrio se hace utilizando un bloque de reacción AspenPlus RGIBBS, con propiedades físicas de mezcla fluida que se predicen utilizando Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK)

EJEMPLOS

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano (mol %)	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua / (P etanol + P etoxietano)) / (8x10-5 x GHSV + 0.75)	Eteno STY (g-1hr)	Eteno en Eteno (peso ppm)
1* Arol y st	0.327 05		0.125	0.033	0.015	210	3.0	16700	161	-30	0.278	116	1420
2* CariAct Q15	0.327 05		0.125	0.033	0.015	210	3.0	16700	161	-30	0.278	118	1403
3* G57	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	210	3.0	16700	161	-30	0.278	117	1570
4* CariAct Q15	0.327 05		0.125	0.033	0.015	210	3.0	7500	161	-30	0.429	94	972
5* CariAct Q15	0.327 05		0.125	0.033	0.015	210	3.0	4100	161	-30	0.538	82	904
6* Arol y st 3045	0.327 05		0.125	0.033	0.015	210	3.0	4000	161	-30	0.542	80	860
7* G57	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	210	3.0	3900	161	-30	0.546	95	588
8 Arol y st 3045	0.327 05		0.125	0.275033	0.015 220		3.0	16700	161	-19	409	810	
9 220G5 7	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	220 3.0		16700	161	-19	0.275	411 777	
10 CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	220 3.0		5300	161	-19	0.488	324 549	
11 Arol y st 3045	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	220 3.0		4000	161	-19	0.535	269 457	
12 Arol y st 3045	0.327 028		0.345	0.033	0.015	210	3.0	27000	154	-18	0.090	296	1410

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
13* G57	0.327	0	0.608	0.05	0.015	210	3.0	3900	145	-14	0.046	548	1528
14 CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	230 3.0		15500	160	-9	0.284	562 790	
15 G57	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	230 3.0		3900	160	-9	0.533	633 428	
16 CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	230 3.0		3300	160	-9	0.558	487 593	
17 G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 3.0		18100	149	-8	0.118	650 900	
18 CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 3.0		7000	149	-8	0.197	458 871	
19 Aerol y st 3045	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 3.0		4500	149	-8	0.233	674 781	
20 CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 3.0		3100	149	-8	0.259	396 781	
21* Aerol y st 3045	0.327	0	0.608	0.05	0.015	220	3.0 16700		145	-4	0.023	1246 1766	
22* CariAct Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	220	3.0	5300	145	-4	0.040	1036	1526

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej.	Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
23	CariAct Q15	0.327 05		0.125	0.033	0.015	240	3.0	15500	160	1	0.281	1134	575
24	Abrol y st 3045	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	240 3.0		4000	160	1	0.522	860 306	
25	G57	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	240	3.0 3900		160	1	0.526	1126 380	
26	CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	240	3.0 3900		160	1	0.526	1035 293	
27	Abrol y st 3045	0.327	0.625 0 0	0.033		0.015	210	2.0	4500	156	1	0.774	148	267
28	CariAct Q15	0.327	0.625 0 0	0.033		0.015	210	2.0	4400	156	1	0.780	193	221
29	G57	0.327	0.625 0 0	0.033		0.015	210	2.0	4000	156	1	0.803	195	223
30	CariAct Q15	0.327	0.625 0 0	0.033		0.015	210	2.0	3400	156	1	0.841	137	268
31	Abrol y st 3045	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210 2.5		27000	142	2	0.090	493 910	
32	CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210 2.5		8700	142	2	0.182	469 591	

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej.	Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxietano (mol %)	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua / (P etanol + P etoxietano)) / (8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
33	CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210 2.5		5200	142	2	0.226	466 552	
34	G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210 2.5		4600	142	2	0.235	412 574	
35*	Aerol y st 3045	0.327	0	0.608	0.05	0.015	230	3.0 4000		145	6	0.043	1472 980	
36*	G57	0.327	0	0.608	0.05	0.015	230	3.0 3900		145	6	0.044	1724 885	
37	CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	210 2.0		9400	147	10	0.387	280 294	
38	CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	210 2.0		5400	147	10	0.492	152 273	
39	CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210 2.3		3100	139	11	0.264	275 581	
40	Aerol y st 3045	0.327	0.625 0 0 033			0.015	220	2.0	21600	156	11	0.343	810	303
41	G57	0.327	0.625 0 0 033			0.015	220	2.0	19700	156	11	0.365	745	325
42	G57	0.327	0.625 0 0 033			0.015	220	2.0	4000	156	11	0.794	439	200
43	CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	3.0 36100		150	11	0.069	2579 1012	

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
44 Aporol y st 3045	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	3.0 4500		150	11	0.226	1912 570	
45 Aporol y st 3045	0.327	0.2231	0.2749	0.16	0.015	210 2.0		4500	145	12	0.487	185 201	
46 G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 2.5		18100	142	12	0.118	889 618	
47* CariAct Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	240	3.0	7500	145	16	0.033	2961	1039
48 G57	0.327	0.241	0.297	0.12	0.015	210 2.0		4000	140	17	0.411	285 224	
49 CariAct Q15	0.3261	0.2598	0.3191	0.08	0.015	210 2.0		9400	136	21	0.235	351 354	
50 G57	0.3261	0.8598	0.3191	0.08	0.015	210 2.0		4000	136	21	0.329	347 242	
51 CariAct Q15	0.3261	0.2598	0.3191	0.08	0.015	210 2.0		3900	136	21	0.332	315 240	
52 CariAct Q15	0.327	0.625 0 0033			0.015	230	2.0	9000	156	21	0.571	1253	231
53 G57	0.327	0.625 0 0033			0.015	230	2.0	4000	156	21	0.785	788	190
54 CariAct Q15	0.327	0.625 0 0033			0.015	230	2.0	3400	156	21	0.822	618	167

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej.	Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
55	G57	0.327	0.2231	0.2749	0.16	0.015	220 2.0		4000	145	22	0.499	473 238	
56	G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210 2.0		16700	134	24	0.126	555 481	
57	G57	0.327	0	0.508	0.15	0.015	210 2.0		3900	132	25	0.202	425 384	
58	CariAct Q15	0.327	0	0.508	0.15	0.015	210 2.0		3200	132	25	0.213	311 364	
59	G57	0.327	0.125	0.5	0.033	0.015	210	2.0	15500	129	28	0.058	641	1130
60	Abril y st 3045	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	230 2.0		4500	147	31	0.512	881 209	
61	G57	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	230 2.0		4000	147	31	0.531	977 213	
62	Abril y st 3045	0.3261	0.259 8	0.3191	0.08	0.015	220 2.0		4500	137	31	0.313	598 248	
63	CariAct Q15	0.327	0.625 0 0033			0.015	240	2.0	5300	156	32	0.707	1190	234
64	Abril y st 3045	0.327	0.625 0 0033			0.015	240	2.0	4500	156	32	0.748	1211	252
65	CariAct Q15	0.327	0.625 0 0033			0.015	240	2.0	3400	156	32	0.812	1071	200

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
66 CariAct Q15	0.327	0.2231	0.2749	0.16	0.015	230 2.0		9400	145	32	0.351	997 245	
67 CariAct Q15	0.327	0.2231	0.2749	0.16	0.015	230 2.0		5400	145	32	0.446	622 204	
68 Abrol y st 3045	0.327	0.2231	0.2749	0.16	0.015	230 2.0		4500	145	32	0.475	787 205	
69 CariAct Q15	0.326	0.28	0.345	0.033	0.015	220 2.0		3400	134	34	0.254	453 357	
70 CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 2.0		13500	134	34	0.142	545 485	
71 CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220 2.0		7200	134	34 0.	196	882 484	
72 Abrol y st 3045	0.327	0.25	0.375	0.033	0.015	220 2.0		4400	133	35	0.206	670 354	
73 CariAct Q15	0.327	0.25	0.375	0.033	0.015	220 2.0		3300	133	35	0.224	737 365	
74 G57	0.327	0.125	0.5	0.033	0.015	220	2.0 4200		129	38	0.104	1311 491	
75* CariAct Q15	0.327 0.025		0.6	0.033	0.015	220	2.0	4800	128	40	0.037	1217	1095

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
76* Aerol y st 3045	0.327	0.025	0.6	0.033	0.015	220	2.0	4400	128	40	0.038	1282	1008
77 G57	0.3261	0.2598	0.3191	0.08	0.015	230	2.0	4000	137	41	0.320	1220	293
78 Aerol y st 3045	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	240	2.0	4500	147	41	0.505	1514	257
79 G57	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	240	2.0	4000	147	41	0.524	1597	326
80 CariAct Q15	0.327	0.5	0.125	0.033	0.015	240	2.0	3900	147	41	0.528	1546	229
81 Aerol y st 3045	0.327	0.2231	0.2749	0.16	0.015	240	2.0	4500	145	43	0.469	1311	214
82 G57	0.327	0.1231	0.2749	0.16	0.015	240	2.0	4000	145	43	0.487	1411	263
83 Aerol y st 3045	0.327	0.2769	0.3411	0.04	0.015	230	2.0	21600	134	43	0.108	2079	518
84 G57	0.327	0.2769	0.3411	0.04	0.015	230	2.0	4000	134	43	0.251	1348	402
85 CariAct Q15	0.3266	0.28	0.345	0.033	0.015	230	2.0	3400	134	44	0.252	804	407
86 CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	2.0	9000	134	44	0.175	2374	561

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej.	Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxietano (mol %)	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
87	Aerolyst 3045	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	2.0 4500		134	44	0.232	1604 418	
88	G57	0.327	0.2948	0.3632	0	0.015	230	2.0 4000		132	45	0.189	1526 578	
89	CariAct Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220	1.7 5200		128	48	0.223	1354 405	
90	CariAct Q15	0.327	0.241	0.297	0.12	0.015	240	2.0 3300		140	48	0.417	1155 212	
91*	CariAct Q15	0.327	0.125	0.5	0.033	0.015	230	2.0 21600		129	48	0.045	1851 1257	
92	G57	0.327	0.125	0.5	0.033	0.015	230	2.0 15500		129	48	0.056	2663 1358	
93*	CariAct Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	230	2.0	5200	128	50	0.040	1594	1360
94*	Aerolyst 3045	0.327 0		0.608	0.05	0.015	230	2.0	4100	128	50	0.043	1548	1297
95	CariAct Q15	0.327	0.375	0.25	0.033	0.015	240	2.0 5300		138	50	0.312	1888 279	
96	Aerolyst 3045	0.327	0.375	0.25	0.033	0.015	240	2.0 4500		138	50	0.330	1871 335	

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
97* G57	0.327	0.0658	0		0.015	230	2.0	3900	127	50	0.000	2218	2157
98 Aerol y st 3045	0.3261	0.2598	0.3191	0.08	0.015	240	2.0 4500		137		0.305	1752 292	
99 CariAc t Q15	0.3261	0.2598	0.3191	0.08	0.015	240	2.0 4400		137	51	0.307	2008 375	
100 G57	0.3261	0.2598	0.3191	0.08	0.015	240	2.0 4000		137	51	0.316	1906 477	
101 CariAc t Q15	0.3266 9	0.28	0.345	0.033	0.015	240	2.0 3300		134	54	0.249	1240 591	
102 G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	2.0	18100	134	54	0.115	3461	937
103 Aerol y st 3045	0.327 028		0.345	0.033	0.015	240	2.0	15500	134	54	0.127	3429	911
104 CariAc t Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	2.0 8700		134	54	0.174	3188 892	
105 Aerol y st 3045	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	2.0 4100		134	54	0.234	2423 533	

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N ₂ (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxi etano mol%	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h ⁻¹)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua /P etanol +P etoxietano)/(8x10 ⁻⁵ x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
106 G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	2.0	3900	134	54	0.237	2333	605
107 CarriAc t Q15	0.327	0.125	0.5	0.033	0.015	240	2.0	9400	129	58	0.073	4505	2094
108* Alerol y st 3045	0.327	0	0.608	0.05	0.015	240	2.0	15500	128	60	0.023	3230	1982
109* CarriAc t Q15	0.327	0.025	0.6	0.033	0.015	240	2.0	9400	128	60	0.027	5051	2080
110 CarriAc t Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	1.7	7200	128	68	0.190	2917	1083
111 CarriAc t Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	1.4	7200	121	72	0.195	2137	1129
112 G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	1.4	4600	121	72	0.231	2370	854
113 Alerol y st 3045	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	1.4	4500	121	72	0.233	1899	707
114 CarriAc t Q15	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	1.4	3900	121	72	0.243	1921	707

ES 2 368 972 T3

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N2 (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxietano (mol %)	carga de agua (mol %)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h-1)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua / (P etanol + P etoxietano)) / (8x10-5 x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
115 G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	210	1.0	18100	109	75	0.120	1124	1318
116* G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	1.4	18100	121	82	0.115	4867	2162
117* CarriAc t Q15	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	240	1.4	7200	121	82	0.191	3220	1322
118* Aerial y st 3045	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	240	1.4	4500	121	82	0.228	2862	966
119* CarriAc t Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	210	1.0	4100	99	84	0.046	1144	5341
120* Aerial y st 3045	0.327 0		0.608	0.05	0.015	210	1.0	4000	99	84	0.046	1010	5919
121* G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	220	1.0	18100	109	84	0.120	2166	1837
122* CarriAc t Q15	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	220	1.0	8700	109	84	0.182	2114	1646
123* CarriAc t Q15	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	220	1.0	5200	109	84	0.226	1906	966

ES 2 368 972 T3

(continuación)

124* G57	0.327	0	0.608	0.05	0.015	220	1.0	16700	100	94	0.023	2318	8235
125* G57	0.327	0	0.608	0.05	0.015	220	1.0	3900	100	94	0.045	1868	4638
126* G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	230	1.0	4600	109	94	0.231	2860	1023
127* G57	0.327	0	0.608	0.05	0.015	230	1.0	16700	100	104	0.022	3450	8504
128* Aterol y st 3045	0.327 0		0.608	0.05	0.015	230	1.0	4000	100	104	0.044	2206	6391
129* G57	0.327	0	0.608	0.05	0.015	230	1.0	3900	100	104	0.044	2513	5576
130* G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	1.0	18100	109	104	0.115	5881	2460
131* CariAc t Q15	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	240	1.0	8700	109	104	0.175	4747	1899
132* G57	0.327	0.28	0.345	0.033	0.015	240	1.0	4600	109	104	0.226	4072	1261
133* Aterol y st 3045	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	240	1.0	4500	109	104	0.228	3338	1144
134* CariAc t Q15	0.327 0.28		0.345	0.033	0.015	240	1.0	3200	109	104	0.252	2490	1039
135* CariAc t Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	240	1.0	15500	100	114	0.023	3663	6779
136* CariAc t Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	240	1.0	5300	100	114	0.039	3181	7257

(continuación)

Ej. Catalizador	Carga de N ₂ (mol %)	Carga de EtOH (mol %)	Carga de etoxietano (mol %)	carga de agua (%)	Carga de metano (mol %)	Temperatura del Reactor (°C)	Presión (MPa)	GHSV (h ⁻¹)	Punto de condensación Después de la Reacción a Equilibrio (°C)	Reacción T - punto de condensación n T - 40 x Carga total P + 40 x Inertes P	(P agua / (P etanol + P etoxietano)) / (8x10 ⁻⁵ x GHSV + 0.75)	Etano STY (g-1hr)	Etano en Etano (peso ppm)
137* Cat/Ac t Q15	0.327 0		0.608	0.05	0.015	240	1.0	5300	100	114	0.039	3565	7028

* indica un ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de eteno mediante la deshidratación química pasada por vapor de una carga que comprende etanol, agua y etoxietano en un reactor a presión y temperatura elevada en la presencia de un lecho de catalizador que comprende un ácido heteropolitúngstico soportado caracterizado porque el reactor se mantiene o se configura con el fin de que este opere en un régimen que satisfaga los siguientes parámetros:

$$0.05 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75) \quad (1)$$

y

$$-20 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + P_{\text{inertes}} < + 80 \quad (2)$$

- 10 en donde P_{agua} , P_{etanol} y $P_{\text{etoxietano}}$ son respectivamente las presiones parciales del agua, etanol y etoxietano en la composición de equilibrio termodinámica de la carga en la temperatura de operación y presión del proceso (en MPa), GHSV es la velocidad de espacio por hora de gas de la carga sobre el catalizador en hr^{-1} , $T_{\text{reacción}}$ es la temperatura de la reacción en $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{punto de condensación}}$ es la temperatura de punto de condensación de la carga en su composición de equilibrio termodinámico en $^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{carga total}}$ es la presión total de la carga (en MPa) y P_{inertes} es la presión parcial de los inertes en la carga (en MPa).

- 15 2. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque:

$$0.1 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75)$$

3. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 2 caracterizado porque

$$0.2 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75)$$

4. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 3 caracterizado porque

20
$$0.3 < (P_{\text{agua}} / (P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}})) / (8 \times 10^{-5} \times \text{GHSV} + 0.75)$$

5. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque

$$-20 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < 60$$

6. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 5 caracterizado porque

$$0 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < 50$$

- 25 7. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 6 caracterizado porque

$$20 < T_{\text{reacción}} - T_{\text{punto de condensación}} - 40 \times P_{\text{carga total}} + 40 \times P_{\text{inertes}} < 40$$

8. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la carga contiene un diluyente no condensable, inerte seleccionado de 2-metilpropano, n-butano y eteno.

- 30 9. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la deshidratación química de fase de vapor se efectúa en una serie de dos o más reactores operados adiabáticamente en los cuales la conversión de la carga es progresiva y cada reactor posterior se opera en una temperatura mayor que su predecesor.

10. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 8, caracterizado porque el diluyente se introduce en una pluralidad de puntos en el lecho de catalizador y/o los reactores.

- 35 11. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizado porque el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado es uno que tiene las siguientes características:

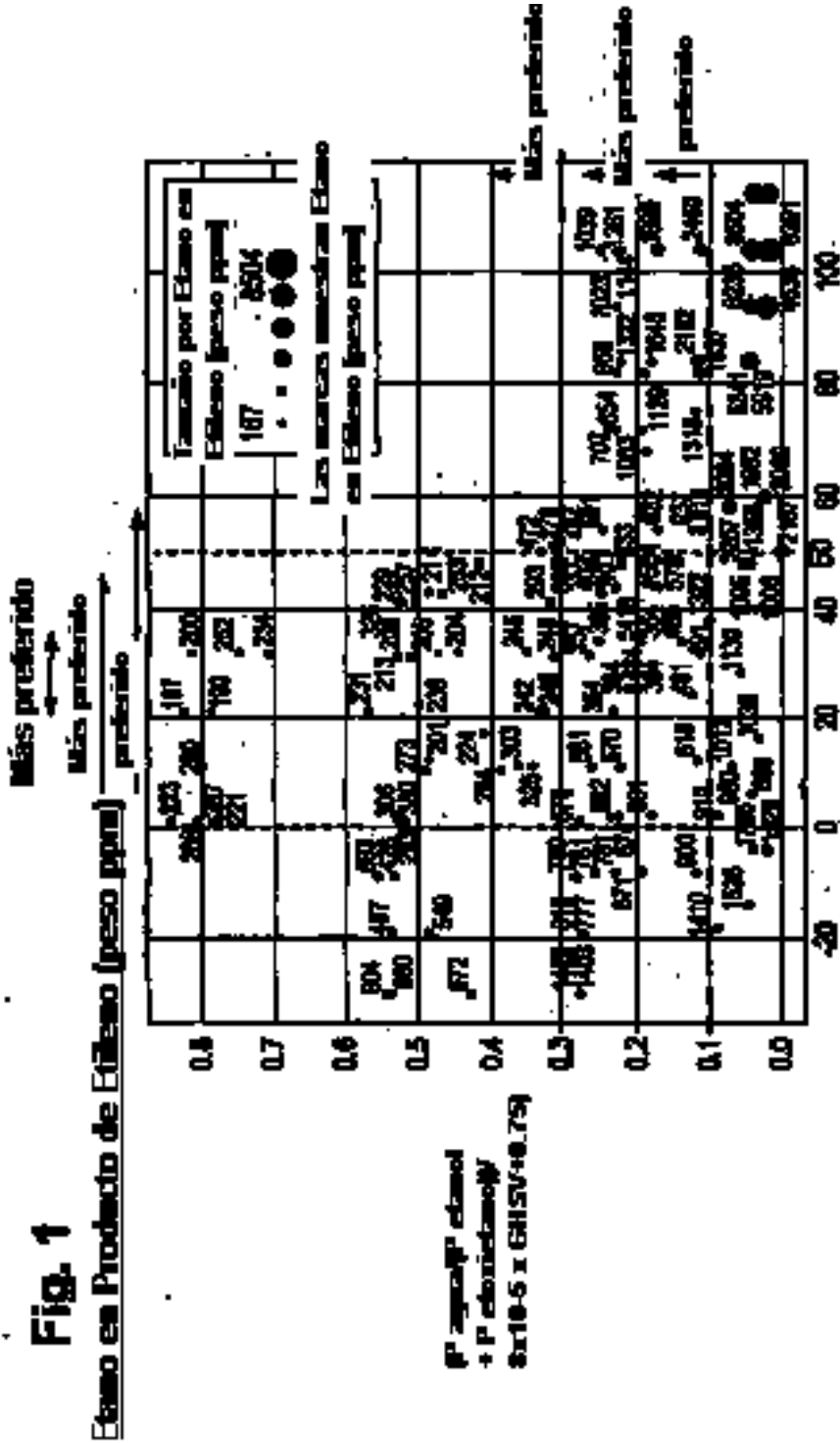
$$PV > 0.6 - 0.3 \times [\text{Carga de HPA} / \text{Área de Superficie del Catalizador}]$$

en donde PV es el volumen de poro del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado seco (medido en ml/g de catalizador); la carga de HPA es la cantidad de heteropoliácido presente en el catalizador heteropoliácido soportado

seco (medido en micro moles por gramo de catalizador) y Área de Superficie de catalizador es el área de Superficie del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado seco (medido en m^2 por gramo de catalizador).

12. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 8 caracterizado porque la composición de carga de equilibrio contiene más de 15% por volumen de agua.

5 13. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 8 caracterizado porque el eteno producido contiene menos de 10 ppm de los compuestos que contienen oxígeno.



I reacción - I punto dew - 40 x P carga total + 40 x P inertes